

Aufbau und Abbau
von α -substituierten Cycloalkyl-
triphenylphosphoniumbromiden

von
Gerhard Hofmann
aus
Weiden/Opf.

1972 № 249

Aufbau und Abbau von α -substituierten Cycloalkyl- triphenylphosphoniumbromiden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gerhard Hofmann

aus

Weiden/Opf.

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 2. 3. 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Univ. Doz. Dr. K. Geibel

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung

1

I. Allgemeiner Teil

1. Die intramolekulare Wittigolefinierung	3
2. Die intramolekulare Acylierung	5
3. Die intramolekulare Alkylierung	6
4. Das Bestmann-Kranz-Verfahren	10
5. Strukturbeweise für die Bestmann-Kranz'sche Ringschlußmethode	16
6. Konkurrenzreaktionen beim Bestmann-Kranz- Verfahren	18
7. Die thermische Zersetzung von Phosphonium- salzen	21
8. Der Reaktionsverlauf der Eliminierung bei der Pyrolyse von Phosphoniumhalogeniden	24
9. Der Hofmann-Abbau	30
10. Die Hydrolyse von Phosphoniumsalzen und Phosphoranen	38

II. Spezieller Teil

1. Allgemeines	66
2. Ringschlußreaktionen mit Benzyliden- triphenylphosphoran	68
2.1. Allgemeines	68
2.2. Darstellung von 1-Phenylcyclopropyl- triphenylphosphoniumbromid	70
2.3. Darstellung der 1-Phenylcyclobutyl- bis 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphonium- bromide	75
2.4. Umsetzung von Benzyliden-triphenyl- phosphoran mit 1.6-Dibromhexan	80

2.5.	Verseifung der 1-Phenylcycloalkyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemische	85
2.5.1.	Auswertung der Gaschromatogramme	87
2.5.2.	Ausbeutenberechnung der Kohlenwasserstoffgemische	90
2.6.	Isolierung der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide	91
2.6.1.	Ausbeutenberechnung	92
2.6.2.	Das 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid	94
2.6.3.	Das 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid	94
2.6.4.	Das 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid	95
2.6.5.	Das 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid	96
2.6.6.	Das 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumjodid	96
2.7.	Verseifung der 1-Phenylcycloalkylphosphoniumsalze	97
2.7.1.	Das Phenylcyclopropan	98
2.7.1.1.	Das NMR-Spektrum des Phenylcyclopropan	100
2.7.2.	Das Phenylcyclobutan	102
2.7.3.	Das Phenylcyclopentan	103
2.7.4.	Das Phenylcyclohexan	103
2.7.5.	Darstellung von 1.8-Diphenyloctan	106
2.7.6.	Der Verseifungsmechanismus der Ringphosphoniumsalze	108
2.8.	Pyrolyse der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide mit Natriumbenzoat	113
2.8.1.	Pyrolyse des Phenylcyclohexylphosphoniumbromids	114

	Seite
2.8.2. Pyrolyse des Phenylcyclopentylphosphoniumbromids	116
2.8.3. Pyrolyse des Phenylcyclobutylphosphoniumbromids	117
2.8.4. Der Mechanismus der Pyrolyse mit Natriumbenzoat	125
2.9. Pyrolyse der Phenylcycloalkylphosphoniumsalze mit Vorschaltung von Calciumoxid	130
2.9.1. Pyrolyse des 1-Phenylcyclohexylphosphoniumbromids	133
2.9.2. Pyrolyse des 1-Phenylcyclopentylphosphoniumbromids	134
2.9.3. Pyrolyse des 1-Phenylcyclobutylphosphoniumbromids	134
2.9.4. Pyrolyse des 1-Phenylcyclopropylphosphoniumbromids	135
2.9.5. Der Mechanismus der Bromwasserstoffabspaltung mit Calciumoxid	140
2.10. Pyrolyse mit Natriumformiat	143
3. Pyrolyse von Cyclophosphoniumsalzen der aliphatischen Reihe	146
3.1. Darstellung der 1-n-Alkylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide	164
3.2. Pyrolyse von 1,8-Diäthyl-octanylen-(1.8)-bis-triphenylphosphoniumbromid	167
3.3. Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromide	167
3.4. Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromide	169
3.5. Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromide	170
4. Doppelringschluß mit Methylen-triphenylphosphoran	175
5. Ausblick	178
III. Experimenteller Teil	182
Zusammenfassung	237

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herz-
lich für das große Interesse an dieser Ar-
beit und die ständige Unterstützung durch
wertvolle Anregungen, Ratschläge und Ermu-
tigungen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548610_0014

Einleitung

Die klassischen Ringschlußreaktionen mit Triphenylphosphoranen fanden bis vor kurzem nur über die intramolekulare Wittigolefinierung, sowie über die intramolekulare Acylierung statt, deren Variationsbreite jedoch gering war.

A. Mondon¹⁾ gab ungewollt, wie weiter unten genauer ausgeführt, den Anstoß zu einer völlig neuen Art der Ringschlußreaktionen mit Triphenylphosphoranen, der intramolekularen Alkylierung. H.J. Bestmann²⁻⁶⁾ gebührt das Verdienst, als erster Mondons geistvolle Hypothese für einen Einzelfall in ihren Grundgesetzen erkannt und in der Praxis für eine große Variationsbreite angewandt zu haben.

Außerdem entwickelte er mit E.Kranz⁷⁾ ein neues, eleganteres Verfahren, das mit dem ursprünglichen nur noch bedingt gemeinsame Züge trägt. Der Anwendungsbereich dieser Methode konnte bis jetzt von keiner anderen auch nur annähernd erreicht werden.

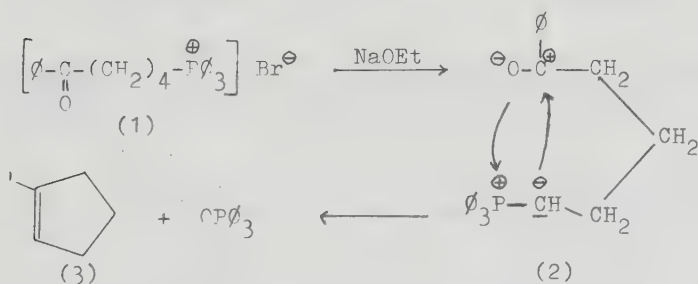
-
- 1) A.Mondon, Liebigs Ann.Chem.603, 115 (1957).
 - 2) H.J.Bestmann u.H.Häberlein, Z.Naturforsch.17b, 787 (1962).
 - 3) H.J.Bestmann u.H.Schulz, Chem.Ber.95, 2921 (1962).
 - 4) H.J.Bestmann Angew.Chem.77, 609, 681 (1965).
 - 5) H.J.Bestmann u.H.Häberlein u.W.Eisele, Chem.Ber.
19, 18 (1966).
 - 6) H.J.Bestmann u.R.Härtl u.H.Häberlein, Liebigs Ann.
Chem.718, 33 (1968).
 - 7) E.Kranz, Diss.Univ.Erlangen-Nbg. 1967.
H.J.Bestmann u.E.Kranz, Chem.Ber.102, 1802 (1969).

So konnten neben monocyclischen auch hetero-, spiro-, und bicyclische Ringsysteme dargestellt werden. Es ist möglich, daß diese Reaktion beim Aufbau von Zuckern, Sterioden und anderen Naturstoffen noch eine große Rolle spielen wird. Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Grenze der Phosphorankomponenten abzustecken, außerdem die entstandenen Ringphosphoniumsalze der thermischen Zersetzung, bzw. dem Hofmannabbau und der Verseifung mit Natronlauge zu unterwerfen und die Zersetzungsprodukte zu analysieren.

I. Allgemeiner Teil

1. Die Intramolekulare Wittigolefinierung

Einen interessanten Einzelfall für die Darstellung eines substituierten Cycloolefins fanden T.J.Rieber und E.H.Eismann⁸⁾ bei der Umsetzung des Ketophosphoniumsalzes (1) mit Natriumäthylat, bei der das Phosphoralkylen (2) als Zwischenprodukt auftritt, das sozusagen in einer "Auto-Wittig"-Reaktion abreagiert:

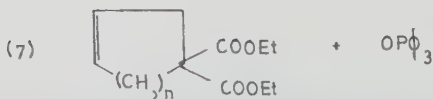
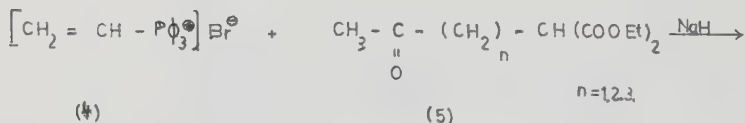


Die Ausbeuten sind gering: 24 % an Olefin bei Natriumäthylat, bzw. 1 % bei Butyllithium als Base.

Diese Methode hatte den Vorteil, daß gegenüber herkömmlichen Verfahren die spezifische Einführung der Doppelbindung ohne Isomerenbildung gewährleistet ist.

8) T.J.Rieber und E.H.Eismann, J.Org.Chem. 27, 678 (1962).

Einen weiteren Spezialfall der intramolekularen Wittigolefinierung stellt die von E.E.Schweizer und G.J.O'Neil⁹⁾ entdeckte Umsetzung von Vinyl-Triphenylphosphoniumbromid (4) mit Ketodicarbonsäuren (5), mit Natriumhydrid als Base in abs. Äther, dar. Durch eine Michaeladdition des Vinylsalzes (4) an den substituierten Malonester (5) entsteht über das Phosphoniumsalz bei Gegenwart von Natriumhydrid das Phosphoran (6), das zum Ringschluß befähigt ist.

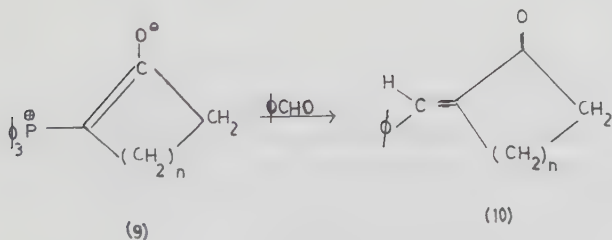
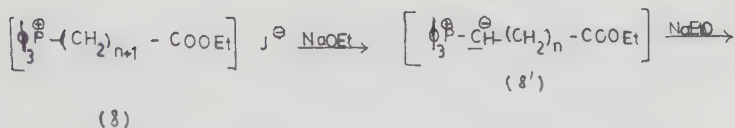


Diese Reaktionen konnten mit Ausbeuten um die 50 % durchgeführt werden und boten somit die Möglichkeit, substituierte Cyclopenten-, Cyclohexen- und Cycloheptendicarbonsäureester darzustellen. (7)

9) E.E.Schweizer u.G.J.O'Neil, J.Org.Chem. 30, 2082 (1965).

2. Die Intramolekulare Acylierung.

Ein weiterer Sonderfall für eine intramolekulare Ringschlußreaktion mit Triphenylphosphoranen wurde unabhängig von einem amerikanischen¹⁰⁾ und einem sowjetischen¹¹⁾ Arbeitskreis entdeckt. Die aus Carboäthoxyphosphoniumsalzen (8) mit Natriumäthylat gebildeten Phosphorane erfahren durch eine der Dieckmannkondensation vergleichbaren Reaktion eine intramolekulare C-Alkylierung. Mit einer Aldehydkomponente kann anschließend eine Wittigsche Carbonyl-olefinierung durchgeführt werden.



n = 2,3,4.

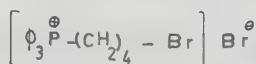
10) H.O.House u.H.Babad, J.org.Chem. 28, 90 (1963).

11) L.D.Bergelson, V.A.Vaver, L.J.Barsukov u.M.M.Shem-Yakin, Izv.Akad, Nauk SSSR, Otd, Khim, Nauk (1963) (6), 1134.

Das aus dem Ketocycloalkylidenphosphoran (9) und dem Aldehyd gebildete Ringketon (10) enthält in der α -Stellung eine exocyclische Doppelbindung. Jedoch bleibt die Reaktion auf die Bildung von fünf-bis siebengliedrigen Ringen beschränkt.

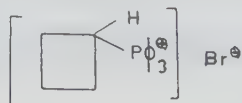
3. Die intramolekulare Alkylierung.

Bereits 1957 stieß A. Mondon¹⁾ bei seinen Versuchen, Squallen nach der Methode der Carbonyl-olefinierung darzustellen, auf das monoquartäre Phosphoniumsalz (11).



(11)

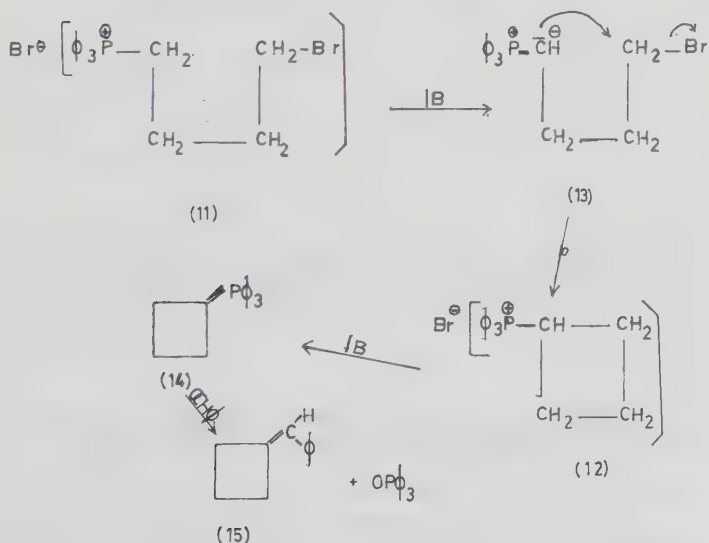
Er stellte fest, daß bei Zugabe eines Äquivalentes Phenyllithium zuerst das tiefrote Phosphoran entstand, das sich langsam unter Entfärbung in ein neues quartäres Phosphoniumbromid der Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{PBr}$ umwandelte. Er vermutete die Struktur (12), bewies sie aber nicht.



(12)

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese konnte durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Phenyllithium erbracht werden¹²⁾¹³⁾²⁾. Damit ergibt sich folgende Reaktionskette:

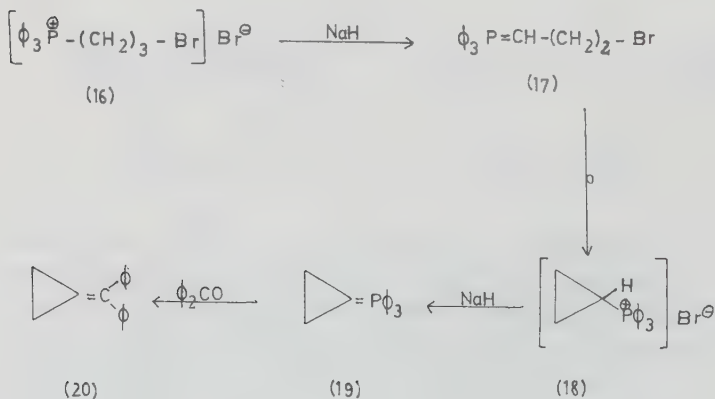
Durch ein Äquivalent Base bildet sich aus dem δ -Brom-butyl-triphenylphosphoniumbromid (11) das δ -Brombutyliden-triphenylphosphoran (13), das durch intramolekulare C-Alkylierung in das Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid (12) umgelagert wird. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents Phenyllithium bildet sich das tiefrote Cyclobutyliden-triphenylphosphoran (14), das sich mit Benzaldehyd zu Benzylidencyclobuten (15) und Triphenylphosphin-oxid umsetzt.



12) G. Häberlein, Diss. München (1964).

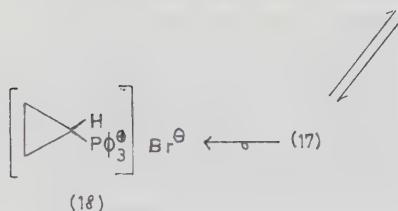
13) K. V. Scherer u. R. S. Lunt, J. org. Chem. 30, 3215 (1965).

Auf ähnliche Art erhält man beim Kochen in Benzol aus Triphenylphosphin und 1.3-Dibrompropan das monoquartäre γ -Brom-propyl-triphenylphosphoniumbromid (16). Dieses bildet mit Natriumhydrid mit Äthanol als Katalysator das γ -Brom-propyliden-triphenylphosphoran (17), das sich nach K. Sisido und K. Utimoto¹⁴⁾ zum Cyclopropyl-triphenylphosphonium (18) umlagert. Ein in der Lösung bereits vorhandenes zweites Äquivalent Base entreißt dem Phosphoniumsalz (18) das α -Proton unter Bildung des Cyclopropyliden-triphenylphosphorans (19), das mit Benzophenon in 75 %-iger Ausbeute zum Diphenylmethylen cyclopropan (20) reagiert.



14) K.Sisido u.K.Utimoto, THLNr. 28p.p., 3267 (1966).

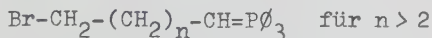
E. Kranz⁷⁾ konnte später zeigen, daß beim langsamen Zutropfen von einem Äquivalent in Natronlauge zu einer wässrigen Suspension von (16) das Phosphoniumsalz (18) in fast 92 %-iger Ausbeute entsteht.



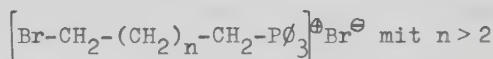
In diesem Falle war die Ringschlußgeschwindigkeit größer als die Verseifungsgeschwindigkeit des im Gleichgewicht mit dem Phosphoniumhydroxid vorhandenem Phosphoran (17).

Auf diesem eleganten Wege konnte die von K.Sidido und K. Utimoto¹⁴⁾ nur postulierte Zwischenstufe (18) isoliert werden. Diese Verbindung war mit der auf anderem Wege von H.Hartung¹⁵⁾ dargestellten Substanz identisch.

Nachdem eindeutig bewiesen war, daß ω -Halogen-triphenylphosphorane durch intramolekulare C-Alkylierung unter Bildung cyclischer Phosphoniumsalze zum Ringschluß befähigt waren, wurde versucht, diese Reaktion auf längerkettige Triphenylphosphorane auszudehnen.



Diese Versuche scheiterten jedoch an der Darstellung der monoquartären Phosphoniumsalze der Struktur



Während bei der Umwandlung von 1.3-Dibrompropan und 1.4-Dibrombutan mit Triphenylphosphin in Benzol nur das monoquartäre Phosphoniumsalz erhalten wird¹⁶⁾, entstehen bei der Reaktion höherer ω, ω' -Dihalogenalkane unter gleichen Bedingungen Gemische aus mono- und diquartären Phosphoniumsalzen, wobei mit steigender Kettenlänge die diquartären Phosphoniumsalze überwiegen bzw. ausschließlich vorliegen¹²⁾.

4. Das Bestmann-Kranz-Verfahren.

Die gesamten Mängel der oben genannten Verfahren konnten mit einem Schlage durch eine neue Methode beseitigt werden⁷⁾:

H.J. Bestmann und E. Kranz stellten fest, daß bei der Umsetzung von Methylentriphenylphosphoran (21) mit ω, ω' -Dihalogenverbindungen vom Typ (22) die monoquartären Phosphoniumsalze als Zwischenprodukte entstehen.

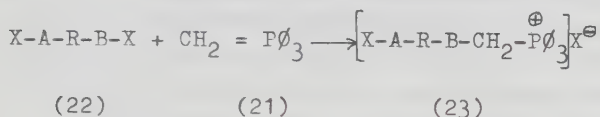
15) H.Hartung, Diss. München 1964.

16) K.Friedrich u.G.H.Henning, Chem.Ber. 92, 1756 (1959).

15) H.J.Bestmann, H.Hartung u.I.Pils, Angew.Chem.

77, 1011 (1965).

Man läßt ein Äquivalent Bishalogenid zu einer Lösung von zwei Äquivalenten Methylentriphenylphosphoran zutropfen. Dabei bildet sich zunächst aus einem Äquivalent Phosphoran und einem Äquivalent Bishalogenid (22) ein neues, um ein Kohlenstoffatom reicheres Phosponiumsalz (23):

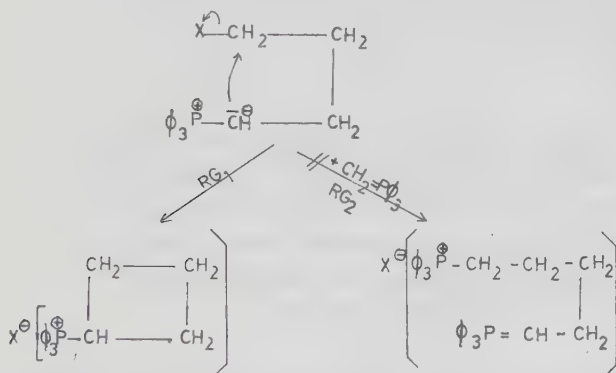


Nun kommt die sog. "Umylidierung" ins Spiel: Ausgehend von der Theorie, daß man Phosponiumsalze als Brönsted-Säuren und die Phosphorane als korrespondierende Basen auffassen kann, bewies H.J. Bestmann¹⁷⁾, daß es zwischen beiden zur Ausbildung eines Gleichgewichtes kommt. Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die am α -Kohlenstoffatom befindlichen Reste bestimmt.

Elektronenanziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Phosponiumsalzes und schwächen die Basizität des Phosphorans als korrespondierender Base. Die elektronenanziehende Wirkung der Substituenten kann sowohl durch induktive als auch durch mesomere Effekte entstehen. Divergiert die Basizität des Phosphorans bzw. die Acidität des korrespondierenden Phosponiumsalzes stark, so wird das Gleichgewicht immer in Richtung der Bildung des am schwächsten basischen Phosphorans und des am wenigsten sauren Phosponiumsalzes verschoben.

17) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).

Da auch bei einem Molverhältnis zwischen Di-halogenid (22) und Phosphoran (21) von 1:1 die Bildung des cyclischen Phosphoniumsalzes (25) erfolgt, ist als sicher anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des intramolekularen Ringschlusses größer ist, als die des nucleophilen Angriffs des Phosphorans (21) auf die zweite X-C-Gruppierung. Dies sei illustriert für das Beispiel $A=B=R=-CH_2-$:
(s. auch S. 7)



Wenn R eine Alkyl- oder Cycloalkyl- bzw. ein Heteroatom und A, B gleich Methylen ist, so gelangt man zu cyclischen, bicyclischen bzw. heterocyclischen Phosphoniumsalzen. Außerdem ist, wie weiter unten noch näher erläutert wird, die Phosphorankomponente nicht nur auf das Methylentriphenylphosphoran (21) beschränkt, so daß man in 1-Stellung substituierte Phosphoniumsalze erhält, die nicht mehr zur Phosphoranbildung fähig sind, da kein α -Proton mehr vorhanden ist.

X kann für diese Reaktion sowohl Cl, Br, J oder der Pseudohalogenidrest Tosyl sein. Im Falle des Tosylrests gelangt man zu den Phosphonium-sulfonaten, die bisher nur durch Umsetzung mit Tosylaten zugänglich waren¹⁸⁾.

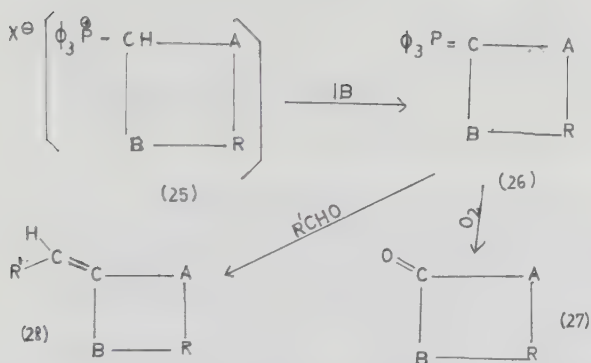
Aus den über das Phosphoran (21) entstandenen cyclischen Phosphoniumsalzen vom Typ (25) lassen sich mit einem Äquivalent Base - z.B. Lithium-phenyl, Natriumamid, Natriumhydrid usw. - die entsprechenden Phosphorane vom Typ (26) herstellen. (Bis jetzt ist nur ein Beispiel bekannt¹⁹⁾, bei dem die Basizität eines weiteren Äquivalents Methylentriphenylphosphorans (21) ausreicht, um durch nochmalige Umylidierung (25) in (26) zu überführen.)

Die Abspaltung des Triphenylphosphinrestes erfolgt entweder durch Autoxidation²⁰⁾, oder durch Umsetzung mit einer Aldehydkomponente nach der Wittigischen Carbonyl-olefinierung, wobei cyclische Ketone⁽²⁷⁾ oder Ringsysteme mit exocyclischer Doppelbindung (28) gebildet werden.

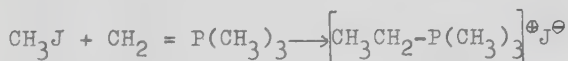
18) D.Klamann u.P.Weyerstahl, Chem.Ber. 97, 2534 (1964).

19) H.A.Heid, Diss.Univ.Erlangen-Nbg., 1971.

20) H.J.Bestmann, H.Häberlein u.O.Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964).



Die Ringbildung nach dieser Methode war vorauszu-
sehen, nachdem H. J. Bestmann und H. Schulz²¹⁾
bewiesen hatten, daß bei der Umsetzung von Phos-
phoranen mit Alkylhalogeniden Bis-Alkylierungen
stattfinden können. Das klassische Beispiel der
Umsetzung von Methyljodid mit Methylentrimethyl-
phosphoran war bereits 1949 bekannt²²⁾:



Außerdem postulierte unabhängig davon auch E.
Zbiral²³⁾ die Möglichkeit einer Ringschlußreaktion.

21) H.J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962).

22) G. Wittig u. M. Bieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177.
(1949).

23) E. Zbiral, Mh. Chem. 95, 1773 (1963).

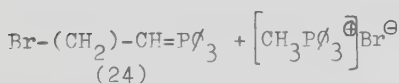
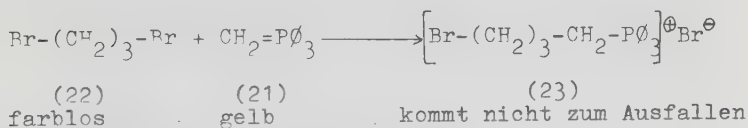
5. Strukturbeweise für die Bestmann-Kranz'sche Ringschlußmethode.

Für den oben postulierten Mechanismus können folgende Beweise herangezogen werden:

- a) Instabile Triphenylphosphorane sind in organischen Lösungsmitteln meist tiefrot gefärbt. Eine Ausnahme bildet das eingesetzte Methylen triphenylphosphoran (21), das je nach Konzentration und Lösungsmittel eine gelbe bis gelbbraune Farbe aufweist. Sie geht jedoch nach Zutropfen des Bishalogenids (22) in eine orange- bis tiefrote Färbung über. Dies deutet auf eine Umylidierung hin und macht das als Zwischenstufe postulierte Phosphoran (24) wahrscheinlich.
- b) Der intramolekulare Ringschluß läßt sich dadurch verfolgen, daß man das Ausfallen des Salzgemisches und das allmähliche Verschwinden der durch die Umylidierung entstandenen tiefroten Farbe beobachten kann.
- c) Aus dem nach dem Reaktionsablauf gebildeten Phosphoniumsalzgemisch lassen sich die beiden Komponenten durch ihre starken Löslichkeitsunterschiede in Wasser trennen und identifizieren. Während (25) durch Umkristallisation aus Wasser rein erhalten wird, kann das Methyl-triphenylphosphoniumbromid z.B. aus der Mutterlauge als Jodid gefällt und identifiziert werden.

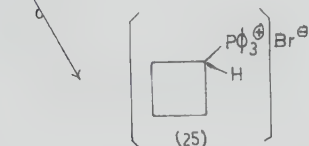
- d) Die Verseifung von (25) führt zu den entsprechenden Cycloalkyl-diphenylphosphinoxiden (29), die durch Mischschmelzpunkte sowie durch quantitative Analyse bewiesen werden können.
- e) Die bei der Autoxidation bzw. Wittigreaktion entstandenen Verbindungen lassen sich durch 2.4-Di-phenylhydrazone, sowie durch NMR- UV- und IR-Spektren identifizieren.

Ein Schema soll das oben Angeführte nochmals kurz erläutern. Zur Vereinfachung sei hier 1.3-Dibrompropan als Bishalogenidkomponente (22) verwendet:

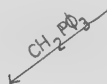


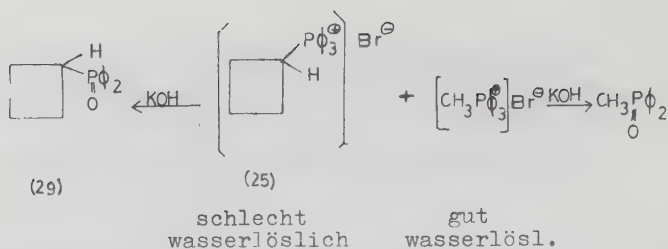
rot

fällt aus



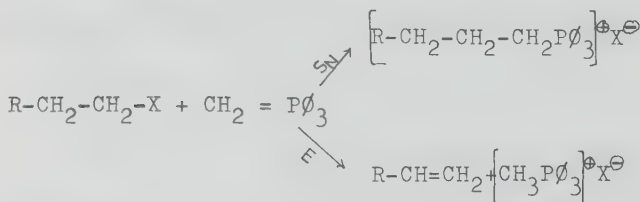
fällt mit aus, rote Farbe verblaßt





6. Konkurrenzreaktionen beim Bestmann-Kranz-Verfahren.

Konkurrenzreaktionen können beisämtlichen Teilschritten dieser Reaktion auftreten; sowohl beim primären intermolekularen nukleophilen Angriff des Phosphorankohlenstoffs auf das Halogenid, als auch bei der Ringschlußreaktion selbst. In ersterem Falle handelt es sich um eine Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung:



Obwohl nicht bekannt ist, nach welcher Reaktionsordnung der Angriff eines Phosphorankohlenwasserstoffs auf ein Dihalogenid stattfindet, lassen sich folgende Postulate anführen:

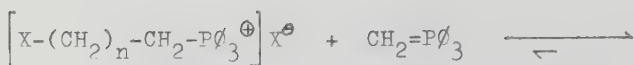
- a) Handelt es sich um eine monomolekulare Reaktion, so ist die Erniedrigung der sterischen Spannung bei der Bildung des Carboniumions als Zwischenprodukt um so größer, je stärker die Gruppenhäufung in einem Halogenid ist.

Diese Spannung wird durch den Angriff eines Nukleophils wieder hergestellt, dagegen durch den Austritt eines Protons unter Olefinbildung vermindert.

- b) Bei bimolekularem Reaktionsablauf wird die Eliminierung ebenfalls auf Kosten der Substitution durch steigende Alkylsubstitution begünstigt. Starke Gruppenhäufung behindert im Übergangszustand die S_N2 -Reaktion, während sie die Bildung des Olefins durch Hyperkonjugation fördert.
- c) Unabhängig von der Reaktionsordnung der S_N/E -Reaktion und der Basizität des Phosphorankohlenstoffs sollten also sekundäre und tertiäre Halogenide leichter Eliminations- als Substitutionsreaktionen eingehen.

Tatsächlich muß bei der Umsetzung des Methylen-triphenylphosphorans mit sekundären Bishalogeniden oder -tosylaten eine Eliminierung stattfinden, da man nur Methylsalz isoliert⁷⁾.

Im zweiten Teilschritt der Reaktion kann Konkurrenz zwischen dem intramolekularen Ringschluß des Phosphorans (24') und dem intermolekularen Angriff des zweiten Äquivalents Methylenphosphorans auftreten. Anlaß hierfür kann die Kettenlänge bzw. die Konformation des Phosphoniumsalzes (23') sein⁷⁾.



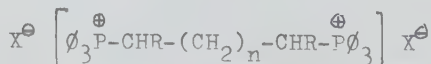
(23')



(24')

(25')

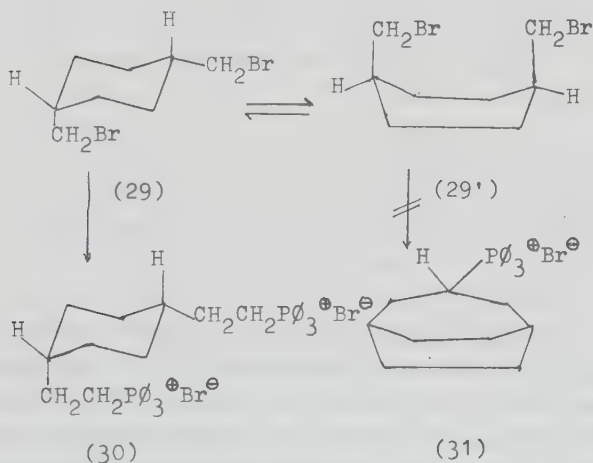
Steht in (23') z.B. für $n = 7$, so bildet sich kein Achtring mehr aus, da die Ringbildungstendenz hier eines ihrer Minima durchläuft. Wählt man als Ausgangsphosphorane, wie weiter unten beschrieben, Verbindungen vom Typ $\text{R}-\text{CH}=\text{P}^{\oplus}\text{O}_3$, so bildet sich bei $\text{R} = \text{CH}_3$ ab $n = 7$ ebenfalls kein Ring mehr, während bei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und höheren Alkylen und $\text{R} = \emptyset$ bereits ab $n = 6$ keine Ringschlußreaktionen mehr stattfinden. Hierfür, daß keine Siebenringe mehr gebildet werden, mögen vielleicht auch noch andere, vorläufig nicht erklärbare Gründe eine Rolle spielen. Fest steht jedenfalls, daß nun die Umylidierungsreaktion nicht mehr zum Zuge kommt, da das im Gleichgewicht befindliche Phosphoran (24') nicht durch Cyclisierung daraus entfernt werden kann. Vielmehr greift jetzt das zweite Äquivalent Methylenphosphoran intermolekular an der Kohlenstoff-Halogen-gruppierung unter Bildung des Bis-Phosphoni-umsalzes an:



für $n = 7$ bei $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$

und für $n = 6$ bei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und höher und $\emptyset$

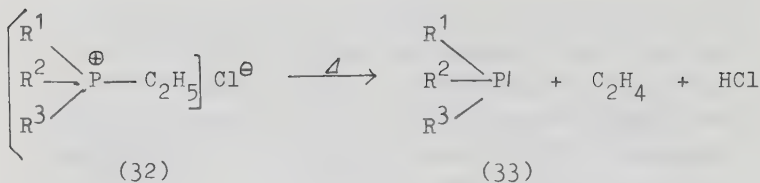
Bei der Umsetzung von (29) mit Methylenphosphoran entsteht das Bisphosphoniumsalz (30)⁷⁾, da anscheinend bei der Umsetzung die Energie für die Umklappung von der Sessel- in die Wannenform nicht aufgebracht werden kann, bzw. die Bissalzbildung energetisch günstiger verläuft, sodaß das Bicyclo-salz (31) nicht entsteht.



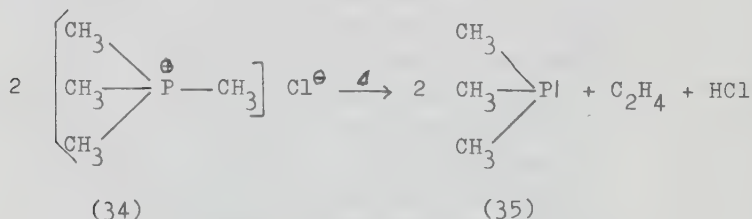
7. Die thermische Zersetzung von Phosphoniumsalzen.

Bereits im Jahre 1888 stellte N.Collie²⁴⁾ fest, daß durch thermische Zersetzung von quartären Phosphoniumsalzen gemischte tertiäre Phosphine dargestellt werden konnten. Äthyl-trialkylphosphoniumsalze (32) zerfallen dabei in ein Phosphin (33) und Äthylen.

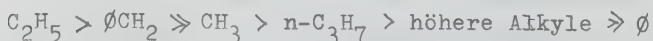
24) N.Collie, J.chem.Soc., (London) 53, 636, 714 (1888).



Aus dem Tetramethylphosphoniumchlorid (34) entsteht nach Collies Angaben ebenfalls Äthylen und Trimethylphosphin (35).

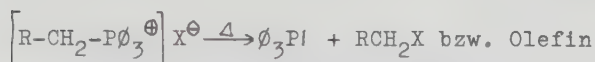


In Arbeiten von J. Meisenheimer und Mitarbeitern²⁵⁾, die nach dieser Methode Phosphine darstellten, wird eine qualitative Abstufung der "Haftfestigkeit" der Alkylsubstituenten bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen angegeben. Danach lassen sich Äthyl und Benzyl am leichtesten (Äthyl merkwürdigerweise noch leichter als Benzyl), Methyl und n-Propyl wesentlich schwerer und Phenyl bei Anwesenheit eines Alkylrestes überhaupt nicht abspalten:



25) J. Meisenheimer, J. Carper, M. Höring, W. Lauter, I. Lichtenstadt u. W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926).

Alkyl-triphenylphosphoniumsalze zerfallen deshalb immer in Triphenylphosphin und einen Alkylrest:



Aussagen über den Reaktionsverlauf und den Mechanismus der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen wurden bisher nur in einer Arbeit gemacht. E. Vilsmaier²⁶⁾ kommt zu folgenden bewiesenen Ergebnissen:

- a) Bei der Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumhalogeniden $[\text{R-P}\phi_3]^{\oplus} \text{X}^{\ominus}$ hängt das Verhältnis von gebildetem Olefin zu Alkylhalogenid von der Art des Substituenten R und des Halogenid-anions ab. Der Einfluß des Substituenten R beruht auf sterischen Effekten und auf der Acidifizierung der β -H-Atome. Das Halogenid-anion dagegen bestimmt durch seine nukleophilen und basischen Eigenschaften den Reaktionsablauf.
- b) Die Pyrolyse von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen mit einem primären α -C-Atom läuft zum größten Teil nach einem $\text{S}_{\text{N}2}/\text{E}2$ -Mechanismus ab. Durch den Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid wird aber offensichtlich in zunehmendem Maße auch eine $\text{S}_{\text{N}1}/\text{E}_1$ -Reaktion ermöglicht.

26) E.Vilsmaier, Diss.Erlangen-Nbg. (1967).

- c) Ebenso ergibt eine zunehmende Verzweigung am β -C-Atom und in viel größerem Umfang am α -C-Atom einen steigenden Anteil an S_{N1}/E_1 -Reaktionsablauf.
- d) Zersetzt man Alkyl-triphenylphosphoniumsalze mit einem sekundären und tertiären α -C-Atom, so findet man einen S_{N1}/E_1 -Mechanismus. Dies äußert sich darin, daß unabhängig vom eingesetzten Anion ein gleiches Verhältnis von Substitution zu Eliminierung erscheint. Lediglich bei Alkyl-triphenylphosphoniumchloriden mit einem sekundären α -C-Atom erfolgt wegen der starken Nukleophilie des Chlorids noch in geringem Maße eine S_{N2}/E_2 -Reaktion. Charakteristisch für die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit sekundärem und tertiärem α -C-Atom ist ein starkes Überwiegen der Eliminierung, wobei in bestimmten Fällen die Substitution ganz unterdrückt wird.

8. Der Reaktionsverlauf der Eliminierung bei der Pyrolyse von Phosphoniumhalogeniden.

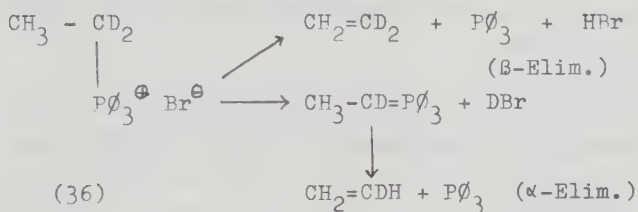
Für das Entstehen der Olefine bei der Pyrolyse von Phosphoniumhalogeniden sind theoretisch drei Reaktionswege möglich. Neben der direkten β -Eliminierung könnte eine vorherige α -Eliminierung, wie sie bei der thermischen Zersetzung von Phosphoniumalkoxiden²⁷⁾²⁸⁾ beobachtet wurden, bzw. eine Art Kettenreaktion durch Triphenylphosphin auftreten. Die α -Eliminierung konnte durch folgenden Versuch ausgeschlossen werden: zersetzt man α -bideuteriertes Äthyl-triphenylphosphoniumbromid²⁶⁾²⁹⁾, so erhält

27) S. Trippett, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 19.

28) C. T. Eyles u. S. Trippett, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 67.

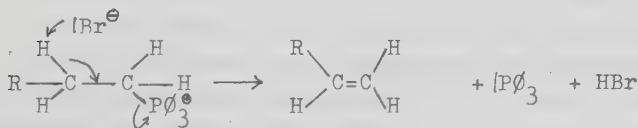
29) analog M. Schlosser, Chem. Ber. 97, 3219 (1964).

man bei der direkten β -Elimination HBr, bei dem Umweg über die α -Elimination DBr:



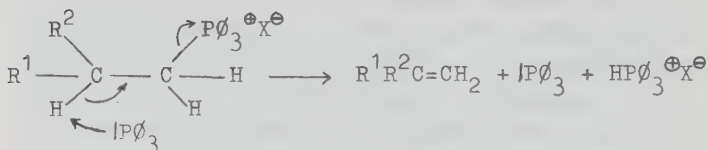
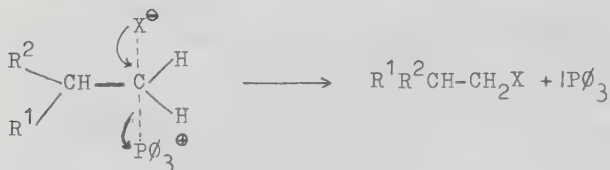
Der gebildete Bromwasserstoff wird mit Trimethylamin gebunden; das Addukt wird massen- bzw. NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Daten zeigen, daß HBr entstanden ist. Somit kann keine α -Elimination stattgefunden haben.

Am wahrscheinlichsten scheint zu sein, daß eine normale β -Elimination stattfindet: das Halogenid-anion löst ein Proton vom β -C-Atom und der Triphenylphosphinrest spaltet sich unter Mitnahme des Elektronenpaares ab. Inwieweit eine E_1 - oder E_2 -Reaktion stattfindet, wurde bereits weiter oben erörtert. Hier sei ein Schema für eine Synchronreaktion vorgeführt:



Neben der "normalen" β -Elimination kann noch folgender Reaktionsweg zur Diskussion gestellt werden:

Man kann sich eine Art Kettenreaktion vorstellen, bei der durch einen Primärschritt Triphenylphosphin - das z. B. durch die nebenherlaufende nukleophile Substitution entstanden sein kann - als deprotonisierende Base wirkt:

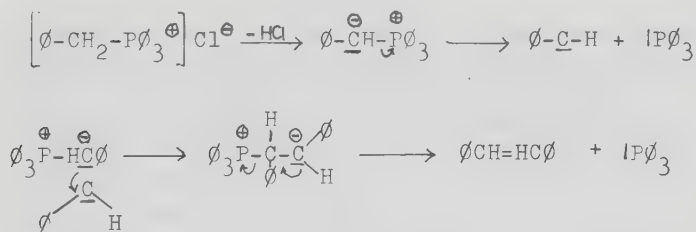


Die Beteiligung von Triphenylphosphin an dem Reaktionsablauf besitzt einen gewissen Grad an Wahrscheinlichkeit, da die Basizität des Triphenylphosphins für solche β -Eliminationen, wie schon öfter festgestellt wurde,²⁶⁾³⁰⁾ ohne weiteres ausreichend ist. Da jedoch das gebildete Triphenylphosphinhydrohalogenid

30) L.Mott, Diss. Univ. Erlangen-Nbg. 1966.

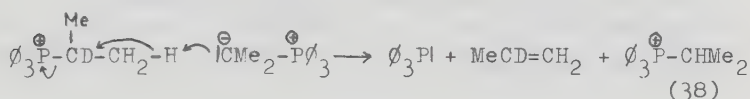
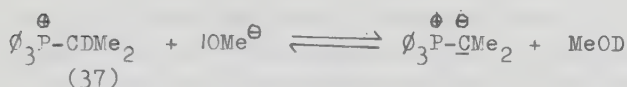
unter dem Einfluß der hohen Temperatur in Triphenylphosphin und Halogenwasserstoff zerfällt, läßt sich eine Beteiligung an Triphenylphosphin nicht nachweisen.

Eine teilweise α -Elimination tritt nur bei der Pyrolyse von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid auf; denn neben 95 % Benzylchlorid entstehen 5 % Stilben.²⁶⁾ Das Stilben muß dabei über ein intermediär entstandenes Benzyliden-triphenylphosphoran gebildet worden sein. Dieses wird thermisch in ein Benzylidencarben und Triphenylphosphin zersetzt. Das Carben lagert sich an ein anderes Molekül Phosphoran an und spaltet daraus Triphenylphosphin ab.²⁶⁻²⁹⁾



Dieser Mechanismus wurde bereits von S. Trippett²⁷⁾ für die Thermische Zersetzung von Benzyl-triphenylphosphoniummethoxid vorgeschlagen, da auch bei dieser Reaktion Stilben entsteht:

Dagegen wirkt beim i-Propyl-triphenylphosphonium-methoxid das Phosphoran als Base in einer E_2 -Reaktion auf das Phosphoniumkation. Dies wurde durch das deuterierte Phosphoniumsalz (37) bewiesen²⁸⁾:



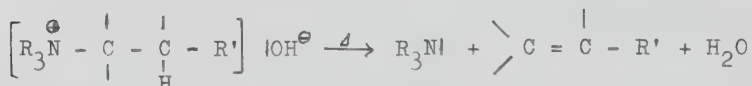
Die Reaktion läuft nach obigem Schema mit dem nicht deuterierten Phosphoniumsalz (38) weiter, worauf nichtdeuteriertes Olefin und Methanol entsteht. Würde die Reaktion nach einer normalen β -Elimination ablaufen, so müßte die doppelte Menge deuteriertes Olefin und die doppelte Menge nichtdeuteriertes Methanol entstehen. Somit ist der oben vorgeschlagene Mechanismus gesichert.

Außerdem wird das Verhältnis zu Elimination und Substitution durch das verwendete Anion entscheidend beeinflusst. Während Methylat und Äthylat hauptsächlich zur Substitution führen, das stark

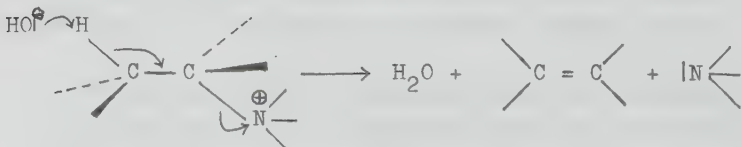
nukleophile Thiophenolat nur Substitution bewirkt, erreicht man mit dem schwächer nukleophilen Phenolat - Anion nur Elimination.

9. Der Hofmann-Abbau.

Beim klassischen Hofmann-Abbau werden quartäre Ammoniumsalze mit Silberoxidaquat ("Silberhydroxid") behandelt und die entstandenen Ammoniumhydroxide thermisch zersetzt³¹⁾. Die Ammoniumhydroxide müssen wenigstens an einem Liganden einen β -ständigen Wasserstoff besitzen. Sie zerfallen in tertiäre Amine und Olefine:

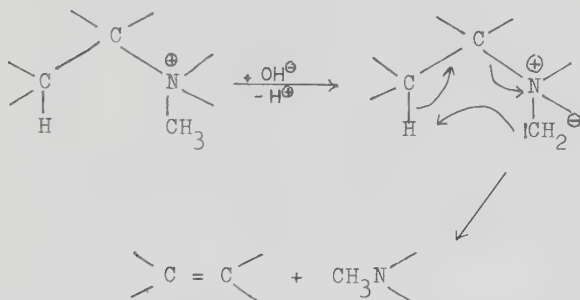


Der Hofmannabbau quartärer Ammoniumhydroxide kann im allgemeinen als E2-Elimination mit synchroner Ablösung eines β -Wasserstoffs und eines tertiärenamins beschrieben werden³²⁾. Hierzu müssen die beteiligten Gruppen eine planare trans-Anordnung haben:



31) A.W.Hofmann, Liebigs Ann.Chem. 78, 253 (1851).
79, 11 (1851).

Nediglich für quartäre Ammoniumhydroxide, deren β -Wasserstoff nicht aktiviert, aber sterisch stark behindert ist, konnte ein Ylid-(α' . β)-Mechanismus nachgewiesen werden³³⁾³⁴⁾. Hierbei wird zuerst ein α -Wasserstoff abgelöst; aus dem Ylid entstehen durch einen cyclischen Protonenübergang die Endprodukte des Hofmann-Abbaus:



Während dieser Ylidmechanismus bei Ammoniumhydroxiden eine Ausnahme darstellt, folgt die Umsetzung quartärer Ammoniumsalze mit lithiumorganischen Verbindungen in der Regel diesen Weg³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾.

32) A.C.Cope u.E.R.Trumbull, Organic Reactions Vol.11, Wiley, New York 1960 S.317.

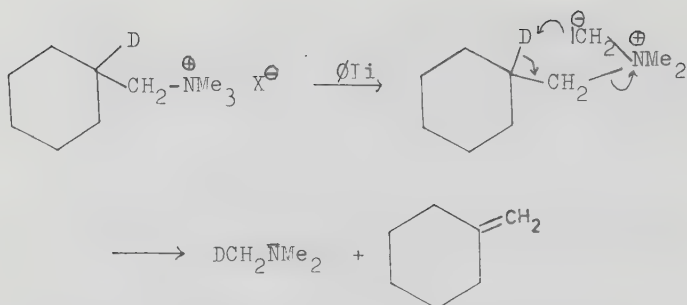
33) A.C.Cope u.D.I.Ross, J.Amer.chem.Soc. 83, 385 (1961).

34) A.C.Cope u.A.S.Metha, J.Amer.chem.Soc. 85, 1949 (1963).

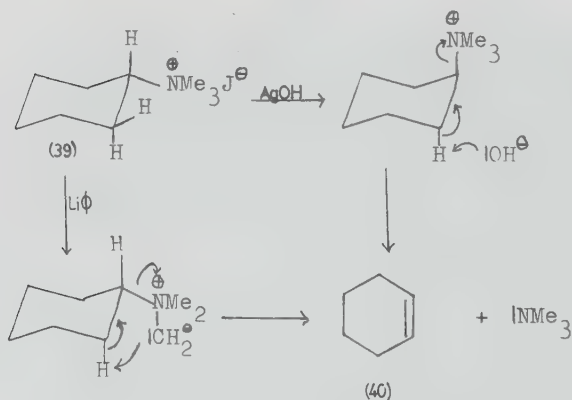
35) G.Wittig u.R.Polster, Liebigs Ann.Chem. 599, 13 (1956).

36) A.C.Cope et al., J.Amer.chem.Soc. 83, 3861 (1961).

37) F.Weygand, H.Daniel u.H.Simon, Liebigs Ann.Chem. 654, 111 (1962).



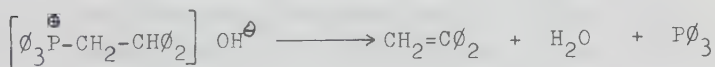
So kann auch aus Cyclohexyl-trimethylammonium-jodid (39) sowohl über das Ammoniumhydroxid und anschließender thermischer Zersetzung, als auch mit Lithiumpheyl das gleiche Produkt (40) erhalten werden, obwohl das eine Mal eine β -trans-Elimination, das andere Mal eine α '- β -cis-Elimination am Sechsring abläuft.³⁸⁾



38) J. Rabiant u. G. Wittig, Bull. Soc. chim. France 1957, 798.

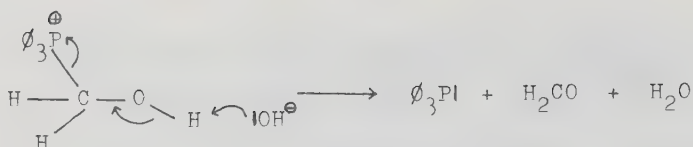
Die analogen Phosphoniumsalze weisen dagegen einige bemerkenswerte Unterschiede auf:

- a) Behandelt man sie mit Hydroxylionen, so zerfallen sie in einen Kohlenwasserstoff und ein Phosphinoxid. (Näheres siehe nächstes Kapitel)
- b) Läßt man dagegen Basen wie Natriumamid, lithiumorganische Verbindungen, Natriumhydrid usw. auf sie einwirken, so bilden sie unter Abspaltung eines α -Protons Alkylidenphosphorane.
- c) Nur in wenigen Fällen, in denen die H-Atome in β -Stellung zum Phosphoratom besonders aktiviert sind, bewirken Basen einen Zerfall der Phosphoniumsalze in ein Olefin und ein Phosphin³⁹⁻⁴³). In ganz besonderen Ausnahmefällen kann sogar ein Hydroxylion den Hofmannabbau auslösen⁴⁴⁻⁴⁵):

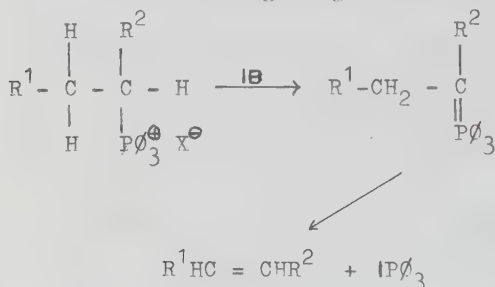


Nahe verwandt mit dem Hofmann-Abbau ist auch folgende Reaktion:⁴⁵⁾

-
- 39) H.Hoffmann, Chem.Ber.94, 1331 (1961).
 - 40) M.Grayson, P.T.Keonck u.G.A.Hohnson J.Am.chem.Soc.
81, 4803 (1959).
 - 41) R.P.Welcher u.N.E.Day, J.org.Chem.27, 1824 (1962).
 - 42) H.J.Bestmann u.H.Schulz, Chem.Ber.95, 292 (1962).
 - 43) H.J.Bestmann u.F.Seng, Chem.Ber.96, 465 (1963).
 - 44) L.Horner, Fortschr.der chem.Forsch.7, Bd.24 (1966/67).



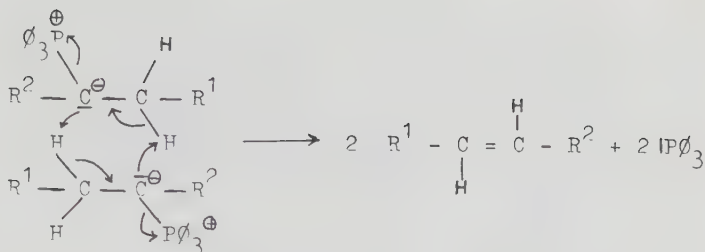
Mit tritiummarkierten Verbindungen konnte bewiesen werden, daß der durch lithiumorganische Verbindungen oder Natriumamid hervorgerufene Hofmannabbau von Phosphoniumsalzen, in denen der Rest R^1 stark elektronenanziehend ist, durch eine α -Eliminierung eingeleitet wird⁴⁶⁾:



Umsetzungen mit vollständig deuterierten Verbindungen⁴⁶⁾ zeigten, daß das Phosphoran anschließend durch eine intermolekulare Wasserstoffverschiebung in ein Olefin und Triphenylphosphin zerfällt. Es wird angenommen, daß sich zwei Moleküle des Phosphorans zu einem Übergangszustand zusammenlagern, aus dem gleichzeitig mit einer gegenseitigen β -Eliminierung Triphenylphosphin austritt:

45) I. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Hassel, Chem. Ber. 91, 52 (1958).

46) H. J. Bestmann, H. Häberlein u. I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).

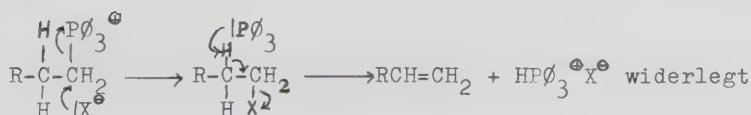
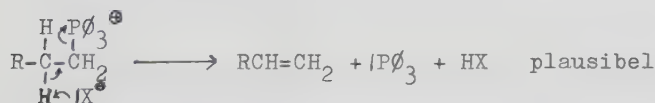


Dies bedeutet, daß auch der Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen, der mit einer α -Elimination am gleichen Liganden beginnt, erst durch eine intermolekulare β -Elimination ausgelöst wird.

- d) Wird dagegen mit Natriumäthylat gearbeitet oder Äthanol zur Phosphoranlösung zugegeben, so verläuft der Hofmannabbau wesentlich schneller als bei Verwendung anderer Basen⁴⁶⁾. In diesem Falle tritt fast ausschließlich β -Elimination auf. Erklärt wird dies folgendermaßen: Durch Basen wie Natriumamid, lithiumorganische Verbindungen usw. erfolgt eine irreversible Phosphoranbildung. Als Protonenacceptoren für die nun folgende β -Elimination stehen also nur die Phosphorane selbst zur Verfügung, deren Basenstärke wesentlich geringer ist als die zur Deprotonisierung verwendeten Verbindungen. Weiter ist zu erwarten, daß die β -Elimination bei Phosphoranen im Vergleich zu Phosphoniumsalzen wesentlich erschwert ist, da das freie

e) Wie bereits im vorigen Kapitel abgehandelt wurde, laufen bei der Pyrolyse von Phosphoniumhalogeniden Substitution und Eliminierung nebeneinander ab. Da einwandfrei bewiesen werden konnte²⁶⁾, daß keine - an und für sich plausible - α -Elimination stattfindet, also nicht primär ein Phosphoran entsteht, muß die Olefinbildung über eine β -Elimination ablaufen. Ob nun das Halogenidion oder Triphenylphosphin als deprotonisierende "Base" auf das Proton des β -C-Atoms vom Phosphoniumion einwirkt, ist im Prinzip gleichgültig. Jedenfalls kann man die resultierende β -Elimination als "echten" Hofmannabbau einstufen.

Die eventuelle Möglichkeit, daß bei der Pyrolyse nur Substitution eintritt und aus dem entstandenen Halogenkohlenwasserstoff durch Triphenylphosphin unter Abspaltung von Halogenwasserstoff nachträglich teilweise Olefin entsteht, kann ausgeschlossen werden: E. Vilsmaier²⁶⁾ hat gezeigt, daß beim kurzzeitigen Erhitzen einer kleinen Probe Phosphoniumhalogenid ein Gemisch an Halogenkohlenwasserstoff und Olefin entsteht. In dieser kurzen Zeitspanne können keine Folgereaktionen eintreten.



Warum allerdings bei Alkyl-triphenylphosphonium-halogeniden, deren H-Atome in β -Stellung zum P-Atom nicht aktiviert sind, trotzdem ein β -Proton, und nicht das wesentlich acidere α -Proton abgespalten wird, bedarf noch der Klärung. In dieser Arbeit taucht dieses Problem jedoch nicht auf, da in den hier verwendeten Verbindungen keine α -Protonen vorhanden sind.

10. Die Hydrolyse von Phosponiumsalzen und Phosphanen.

Quartäre Phosponiumhydroxide, die aus Phosponiumsalzen und wäßrigem Alkali entstehen, zerfallen irreversibel in Phosphinoxid und einen Kohlenwasserstoff:



was in scharfem Gegensatz zu den analogen Ammoniumhydroxiden steht, die folgendermaßen zerfallen (siehe voriges Kapitel):



Der Zerfall quartärer Phosponiumhydroxide ist eine der bestbekannten nukleophilen Substitutionsreaktio-

nen am Phosphor. Einer der frühen Erforscher dieser Reaktion, A. Michaelis, bemerkte, daß Benzyl- und Phenylgruppen leichter eliminiert werden konnten als einfache Alkylgruppen⁴⁷⁾⁴⁸⁾. J. Meisenheimer²⁵⁾⁴⁹⁾ erweiterte diese Arbeit und stellte die folgende Reihe für die Leichtigkeit der Abspaltung verschiedener Gruppen auf:

Alkyl, Benzyl > Phenyl > Methyl, Äthyl, n-Propyl > β -Phen-
äthyl

G.W. Fenton und C.K. Ingold⁵⁰⁾⁵¹⁾ unterwarfen eine Reihe von gemischten quartären Phosphoniumhydroxiden der Zersetzungsreaktion. Durch Bestimmung der entstandenen Kohlenwasserstoffanteile stellten sie folgende Reihe für die Leichtigkeit der Abspaltung der verschiedenen Gruppen auf:

Benzyl > Phenyl > Methyl > β -Phenäthyl > Äthyl > höh. Alkyle

47) A. Michaelis u. H. V. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).

48) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 315, 43 (1901).

49) J. Meisenheimer u. L. Lichtenstadt, Chem. Ber. 44, 356 (1911).

50) G.W. Fenton u. C.K. Ingold, I. chem. Soc. 1929, 2342.

51) L. Hey u. C.K. Ingold, J. chem. Soc. 1933, 531.

In neuerer Zeit wurde eine Reihe von Alkyl-tri-phenylphosphoniumhalogeniden dargestellt und mit konzentriertem wässrigen Alkali zersetzt⁵²⁾. Dabei wurde folgende Ordnung in der Leichtigkeit der Abspaltung von Arylgruppen beobachtet:

o,p,m-Nitrophenyl > p-Chlorphenyl > p-Carboäthoxyphenyl > p-Biphenyl > , β -Naphthyl > Phenyl > p,m-Methoxyphenyl > p,m-Tosyl > p,m-Aminophenyl

Über die Stereochemie⁵³⁾ und Kinetik⁵⁴⁾ der Zersetzung des optisch aktiven Methyl-äthyl-phenylbenzylphosphoniumhydroxids (41) wurde in neuerer Zeit berichtet. (Darstellung und Antipodentrennung des entsprechenden Phosphoniumjodids siehe⁵⁸⁾).

Es stellte sich heraus, daß das rechtsdrehende (+) (41) optisch reines linksdrehendes (-) Methyl-äthyl-phenylphosphinoxid (42) bei der Reaktion mit wässrigem Alkali ergab. Außerdem stellte man fest, daß die Reaktion einer Kinetik 3. Ordnung gehorcht, 1. Ordnung in Abhängigkeit zur Konzentration des Phosphoniumkations und 2. Ordnung in Abhängigkeit zur Konzentration des Hydroxylions. Die Reaktionsordnung wurde von anderer Seite bestätigt⁵⁶⁾.

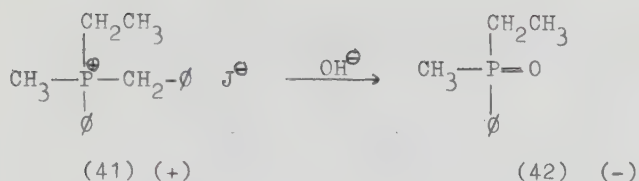
52) L.Horner u.H.Hoffmann, Chem.Ber. 91, 52 (1958).

53) K.F.Kumli, C.A.Vander Werf, W.E.McEwen, J. Am. Chem. Soc. 81, 3805 (1959).

54) M.Zanger, C.A.Vander Werf u.W.E.McEwen, J. Am. Chem. Soc. 81, 3806 (1959).

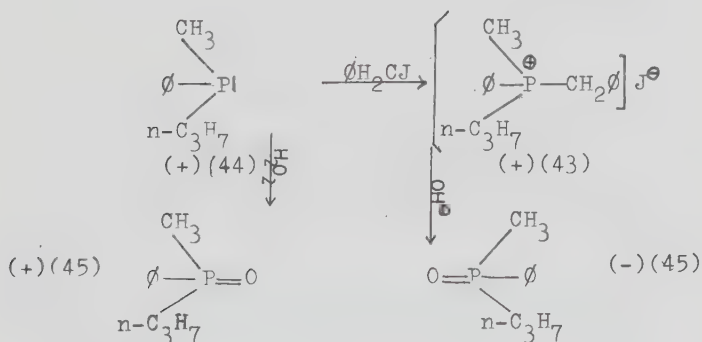
55) K.F.Kumli, C.A.Vander Werf u.W.E.McEwen ibid. 81, 248 (1959).

56) H.Hoffmann, Liebigs Ann.Chem. 634, 1 (1969).



$$\text{RG} \sim \left[(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{P}^+\text{R}^4 \right] \left[\text{OH}^\ominus \right]^2$$

Außerdem wurde mit dem optisch aktiven Phosphin (43) folgende Umsetzungen durchgeführt⁵⁷⁾:



Nimmt man an, daß Quaternisierung und Oxidation, bei denen keine Substitution am Phosphor stattfindet, unter Retention verlaufen, so folgt, daß

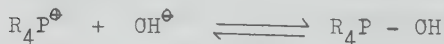
57) L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann u.P.Beck, THL, Nr.5, 161 (1961)

(44) unter Inversion über ein pentavalentes Intermediat zum (-)Methyl-n-propyl-phenylphosphin-oxid (45) reagiert. Gestützt wird diese These durch die Tatsache, daß aus (+)(41) durch eine Wittigreaktion (+)(42) entsteht, d.h. daß letztere ebenfalls unter Retention Konfiguration des Phosphoratoms stattfindet.⁵⁸⁾ (Siehe später).

Es ist jedoch nicht möglich, einen einfachen definitiven Mechanismus für die Phosphoniumhydroxid-zersetzung aufzustellen. Allerdings können die möglichen Mechanismen auf eine relativ kleine Anzahl beschränkt werden.

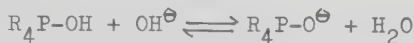
Die Kinetik zeigt, daß an der Reaktion zwei Hydroxylionen und ein Phosphoniumkation vor oder während dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind. Nach M. Zanger et al.⁵⁴⁾ ist die plausibelste Interpretation dieser Tatsache, daß der Mechanismus aus folgenden Schritten besteht:

1. Schnelle, reversible Anlagerung des Hydroxid-ions an das Phosphoratom des quartären Phos-phoniumsalzes:



58) A.Blade-Font, C.A.Vander Werf u.W.E.McEwen, J.Am. chem.Soc. 82, 2396 (1960).

2. Schnelle, reversible Bildung der konjugierten Base des Intermediates, in dem der Phosphor pentavalent ist:



3. Geschwindigkeitsbestimmende Bildung des Phosphinoxids und eines Carbanions:



4. Schnelle Umsetzung des Carbanions zum Kohlenwasserstoff mit Wasser:



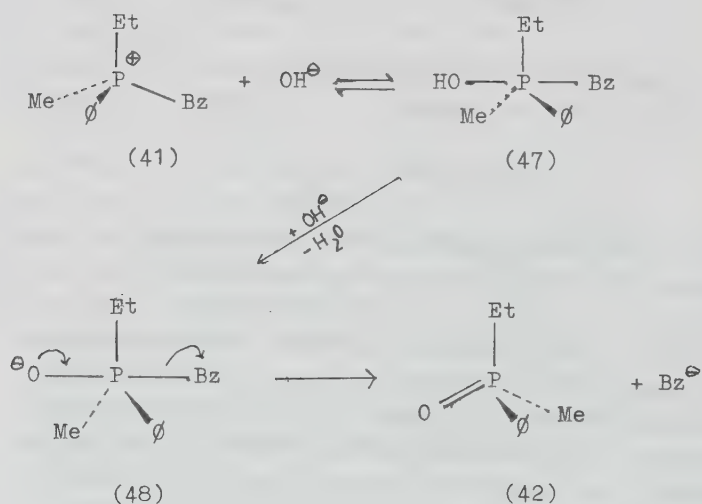
Wird dieser Mechanismus auf das optisch aktive (41) angewandt, so ergibt sich folgende These⁵³⁾:

Das Hydroxidion kann sich an jeder Fläche des tetraedrischen Kations anlagern, um vier diastereomere Intermediate der trigonalen Bipyramide, in der der Phosphor die sp^3d -Konfiguration besitzt, zu bilden. Jedoch sitzt in dreien dieser Diastereomeren die Hydroxylgruppe in axialer Position und die Benzylgruppe in radialer Position. Es kann also erwartet werden, daß jedes der Diastereomeren eine kleine Gleichgewichtskonzentration der konjugierten Base ausbildet. In Schritt 3 jedoch wird das resonanzstabilisierte Benzylanion mit schneller Geschwindig-

keit gebildet als das Methyl-Phenyl- oder Äthyl-anion. In den drei "falschen" Diastereomeren verläuft die Reaktion reversibel.

Daraus folgt: die Gesamtreaktion ergibt ausschließlich Toluol und das Phosphinoxid (42).

Der stereochemische Verlauf kann somit folgendermaßen dargestellt werden:



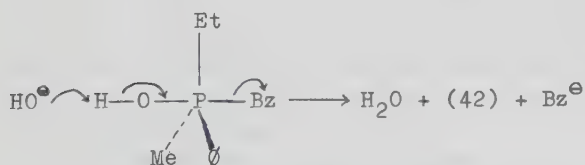
Das Hydroxidion und die Benzylgruppe nehmen am Phosphor die axialen, die drei anderen Liganden die radialen Positionen ein.

Dies steht im Einklang mit der Regel, daß die beiden elektronegatивsten Liganden die axialen Positionen besetzen⁵⁹⁾.

Die Analogie zur S_{N2} -Reaktion am Kohlenstoffatom fällt ins Auge. Ebenfalls leicht einzusehen ist, daß beim Abspalten der leaving group eine der Waldenschen Umkehr ähnliche Umklappung des Moleküls stattfinden muß.

Als Variante dieses Mechanismus, die ebenfalls mit den stereochemischen und kinetischen Daten übereinstimmt, wird ein Synchronangriff eines zweiten Hydroxylions unter Abspaltung eines Benzylanions angeboten.

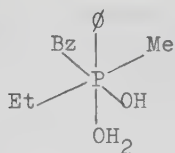
Die Reaktionsschritte 2 und 3 würden zu einem einzigen zusammengefaßt werden:



59) R.F.Hudson, Angew.Chem.79,756(1967).

Diese Thesen werden nicht ohne Widerspruch hingenommen. M.J.Gallgher und J.D.Jenkins⁶⁰⁾ behaupten, die Intermediate (47) und (48) sollten spontan racemisieren, es sei denn, deren Lebensdauer sei extrem kurz. Es bestehe jedoch kein Grund, dies anzunehmen, zumindest nicht für (47).

Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, indem man ein Intermediat mit hexavalentem anstatt mit pentavalentem Phosphor annimmt, da dann keine Racemisierung eintritt. Der Phosphor im Phosphoniumkation ist stark elektrophil und sicherlich stark solvatisiert in wäßriger Lösung. Damit könnte ein Angriff auf solch ein solvatisiertes Kation direkt zu einem oktaedrischen Intermediat (49) führen:



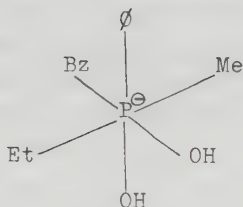
(49)

G.Wittig⁶¹⁾ und W.E.McEwen⁶²⁾ schlagen vor, daß das zweite Hydroxylion, das von der Kinetik gefordert wird, (48) angreift, um das Intermediat (50) zu bilden:

60) M.J.Gallagher u.J.D.Jenkins, Topics in Stereochemistry Vol.3, 69. Interscience Publ. 1968.

61) G.Wittig, Bull.Soc.Chim.France 1966, 1162.

62) W.E.McEwen, G.A.Axelrad, M.Zanger u.C.A.Vander Werf, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3948 (1965).



(50)

Diese Reaktion bewirkt das gleiche sterische Ergebnis, besitzt aber weniger Wahrscheinlichkeit, da nicht einzusehen ist, warum das P(V)-Zentrum in (48) stark elektrophil sein sollte⁶⁰⁾.

Nach einer Analyse von P.C.Haake und F.H.Westheimer⁶³⁾ kann das Hydroxylion genauso gut die Kanten des tetraedrischen Phosphoniumkations wie die Flächen angreifen. Von den sechs Möglichkeiten führen drei dazu, daß die angreifende Base, das Hydroxylion, und die abzuspaltende Base, das Benzylianion, die radialen Positionen einnehmen. Fragmentationen eines Intermediates diesen Typs verlaufen ebenfalls unter Inversion der Konfiguration des P-Atoms.

Das angreifende Hydroxylion drückt die beiden, die Tetraederkante darstellenden Liganden zur Seite, worauf diese die axialen Positionen einnehmen, während es selbst mit den beiden anderen Liganden die radialen Positionen besetzt.

63) P.C.Haake u.F.H.Westheimer, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1102 (1961).

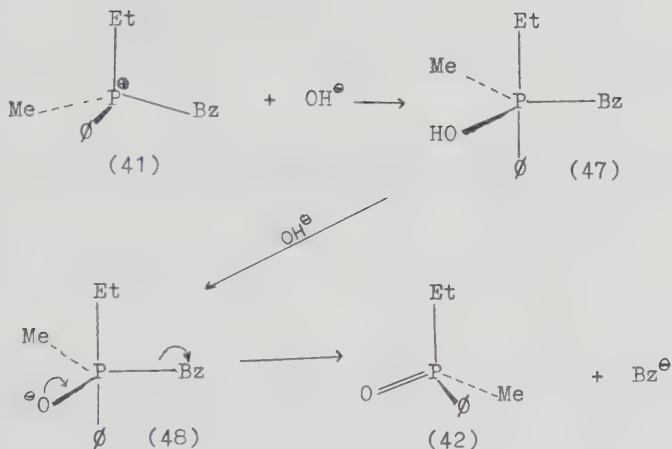
Bei den drei "falschen" Möglichkeiten nimmt jedoch die Hydroxylgruppe eine radiale, die Benzylgruppe eine axiale Position ein, also genau umgekehrt wie beim "falschen" Angriff der Hydroxylgruppe auf die von drei Liganden gebildeten Tetraederflächen.

Auch hier tritt das Postulat auf, daß die Bildung des Intermediates (47) solange reversibel verlaufen muß, bis das Hydroxidion an der richtigen Stelle angegriffen hat. Erst dann kann die weitere Reaktion irreversibel ablaufen.

Die Möglichkeiten für das Hydroxylion, auf Anhieb die richtige Position zu besetzen, liegen beim Kantenangriff wesentlich günstiger als beim Flächenangriff, nämlich 1:1 gegenüber 1:3. Somit darf diesem Reaktionsverlauf eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugerechnet werden, obwohl sich auch dagegen einige Stimmen erheben⁶⁴⁾.

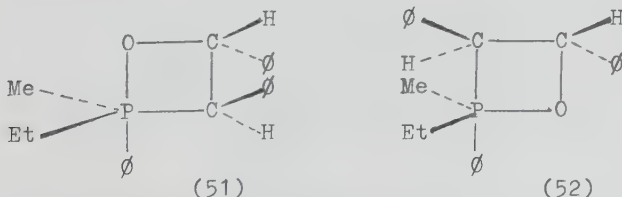
Der stereochemische Verlauf beim Angriff der Hydroxylgruppe auf die von zwei Liganden gebildete Tetraederkante (für den Fall eines "Treffers") läßt sich folgendermaßen darstellen:

64) W.E.McEwen, K.F.Kumli, A.Blade-Fond, M.Zanger u.
I.A.VanderWerf, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2378 (1964).



Im Vergleich dazu wird angenommen, daß bei der Wittigreaktion über ein Betain ebenfalls ein instabiles Intermediat, in dem das P-Atom gleichfalls pentavalent ist, gebildet wird⁶⁵⁾.

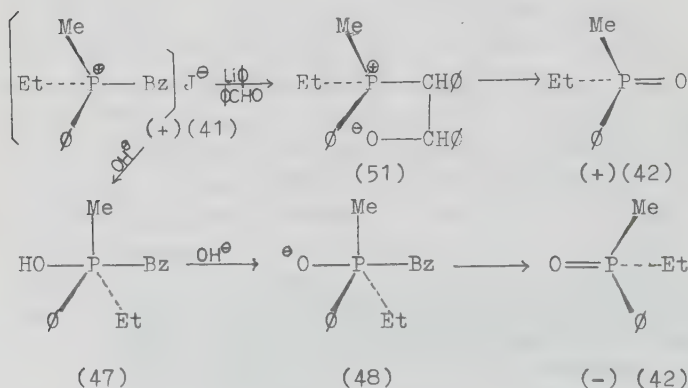
Als wahrscheinlichste Zwischenstufe wird ein Intermediat vom Typ (51) oder (52) vermutet, mit einem P-O-C-C-Vierring, in dem die Ringspannung erträgliche Werte besitzt.



65) S. Trippett, Quart. Rev. London, 17, 406 (1963).

Da der Sauerstoff eine axiale und ein Teil der leaving group eine radiale Position einnimmt, oder umgekehrt, ist Retention der Konfiguration am Phosphoratom gewährleistet⁶³⁾⁶⁵⁾.

Zum Vergleich seien nochmals Verseifung und Wittigreaktion mit dem optisch aktiven Phosphoniumsalz (41) vorgeführt:



An dieser Stelle seien noch ein paar eigene Theorien angefügt.

Bis vor kurzem war man allgemein der Meinung, daß im pentavalenten Phosphorintermediat Hydroxylgruppe und abzuspaltende Gruppe grundsätzlich die axialen Positionen einnehmen müßten.

Die Phosphoniumhydroxidbildung sollte also so lange reversibel verlaufen, bis die Hydroxylgruppe und leaving group die richtigen (axialen) Positionen besetzen.

Nach Haake und Westheimers Theorie des Kantenangriffes⁶³⁾ können aber die Hydroxylgruppe und abzusplattende Gruppe ohne weiteres auch die radialen Positionen besetzen, worauf die Reaktion ebenfalls unter Inversion der Konfiguration des Phosphoratoms abläuft.

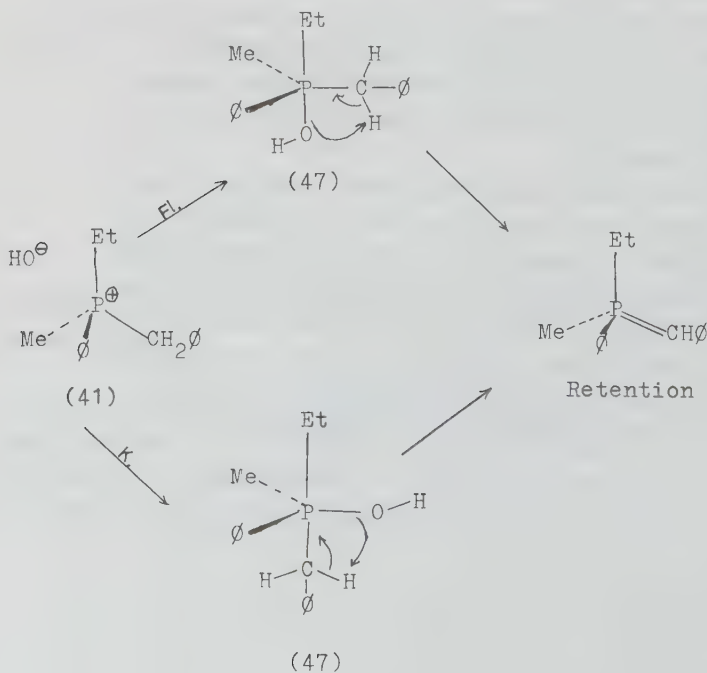
Erweitert man diese Theorie, so ist es durchaus möglich, daß das Hydroxylion, wenn es in Relation zur abzusplattenden Gruppe an der falschen Position sitzt, diese gar nicht aufzugeben braucht, sondern unter Phosphoranbildung von der leaving group ein α -Proton abspaltet. (Dies würde auch eine Erklärung für die bei alkalischen Verseifungen von Phosphoniumsalzen auftretende Ylidfarbe geben.)

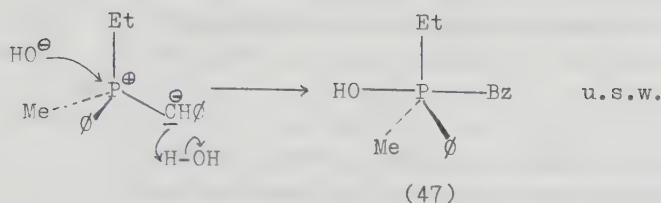
Die sterischen Bedingungen dazu sind günstig. Im Falle des Phosphoniumsalzes (41) nimmt bei "falscher" Anlagerung der Hydroxylgruppe diese bei Angriff auf die Tetraederfläche die axiale Position ein, die Benzylgruppe die radiale. Beim Angriff des Hydroxylions auf die Tetraederkante sind nach der Anlagerung die Positionen der beiden Liganden genau vertauscht.

Dadurch ist die Protonenabspaltung von der Benzylgruppe sehr einfach.

Wenn das entstandene Phosphoran nun von einem Hydroxylion angegriffen wird, darf als sicher gelten, daß dies nur an der der negativen Ladung gegenüberliegenden Tetraederfläche geschieht. Gleichzeitig entreißt die Benzyliden-gruppe einem Wassermolekül ein Proton, worauf wieder das Intermediat (47) gebildet wird, in dem jedoch diesmal die Hydroxyl- und Benzylgruppe die geforderten axialen Positionen besetzen.

Die weitere Reaktion läuft dann nach dem üblichen Schema ab.





Nun soll das oben Gesagte auf Alkyl-triphenylphosphoniumhydroxide übertragen werden:

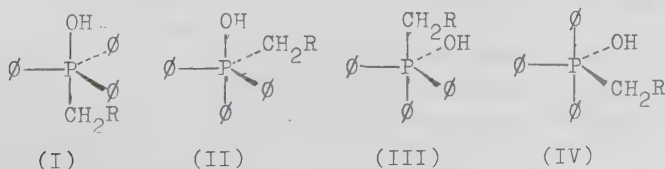
Durch Deduktion ergibt sich, daß durch Flächen- und Kantenangriff des Hydroxylions vier verschiedene Varianten des Intermediats mit pentavalentem Phosphor gebildet werden können, wobei in der Praxis die Varianten (III) und (IV) als gleichartig zu betrachten sind, da die Position des Alkylrestes keine Rolle spielt.

Bei den Varianten (II) - (IV) läuft die Reaktion normal unter Inversion der Konfiguration am Phosphoratom ab.

Neue Aspekte zeigen sich dagegen bei Variante (I): Hier sollte die Phosphonoxidbildung primär unter Retention der Konfiguration am Phosphoratom verlaufen.

Auch der Umweg über die oben diskutierte Phosphoranbildung hilft in diesem Falle nicht:

Es entsteht genau wieder Variante (I).



Um trotzdem eine Phosphinoxidbildung unter Inversion der Konfiguration am P-Atom zu erzwingen, gäbe es theoretisch zwei Möglichkeiten:

1. Die Bildung des Intermediates mit penta-valentem Phosphor verläuft solange reversibel, bis das Hydroxylion eine der Positionen von (II) - (IV) eingenommen hat.

2. Das Molekül "pseudorotiert" in einem Berry-⁶⁶⁾ oder Turnstilesprozeß⁶⁷⁾, worauf Variante (IV) erreicht wird.

Der Berry- und der Turnstilesprozeß sind zwei verschiedene Theorien, um das Phänomen zu beschreiben, warum die beiden Liganden in axialer (=acipaler) Position mit zwei Liganden in radialer Position die Plätze tauschen können. Dabei scheint es, als ob die Turnstiletheorie der Praxis besser entspricht.

Der Berryprozeß beruht auf der Hypothese, daß sich die trigonale Bipyramide vorübergehend in eine quadratische Pyramide umwandelt, wodurch sich eine vorher radiale Bindung zur vierzähligen Drehachse ausbildet, um die die vier übrigen, jetzt gleichwertigen, Bindungen rotieren können.

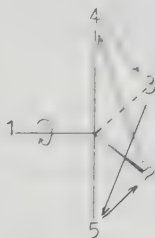
Bildet sich nach einer Drehung von 90° die trigonale Bipyramide zurück, so haben die axialen und radialen Bindungen ihre Plätze getauscht.

66) R.S.Berry, J.Chem.Phys. 32, 933 (1960).

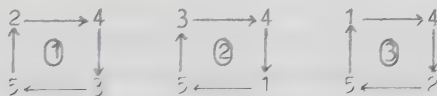
67) I.Ugi, D.Marcuarding, H.Klusacek, G.Gokel u. P.Gillespie, Angew.Chem. 82, 765 (1970).

Jedoch bleiben formal die Bindungen bestehen, nur die Liganden werden cyclisch vertauscht.

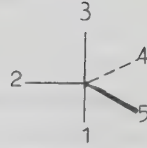
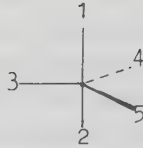
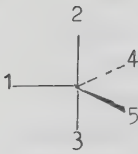
Diese cyclische Vertauschung muß so erfolgen, daß immer zwei Liganden aufeinanderfolgen, die miteinander einen Winkel von 90° bilden, d.h. es muß die Reihenfolge radial, acipal, radial, acipal eingehalten werden:



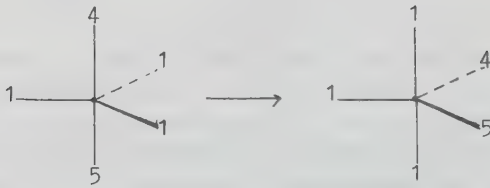
Nimmt man nacheinander die radialen Liganden als vierzählige Drehachse, so ergeben sich folgende cyclische Vertauschungen:



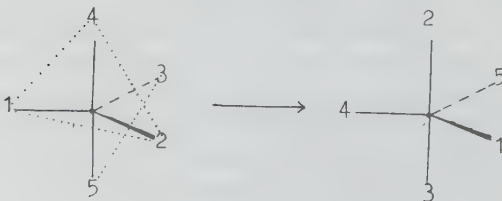
Für eine pentavalente Verbindung mit fünf verschiedenen Liganden lassen sich auf diese Weise drei neue Diastereomere ableiten.



Für $1 = 2 = 3$ kann jedoch nur ein neues Isomere entstehen:



Nach der Turnstiletheorie bilden eine axiale und eine radiale Bindung eine zweizählige Achse und zwei radiale und eine axiale Bindung eine dreizählige Achse, wobei beide immer gleichzeitig rotieren müssen, entweder miteinander oder gegeneinander:



In dem gezeigten Beispiel bilden die Liganden 1.2.4 die dreizählige und die Liganden 3.5 die zweizählige Drehachse.

Der Turnstilesprozeß besitzt eine wesentlich größere Variationsbreite als der Berryprozeß. Für $1 = 2 = 3$ z.B. lassen sich aus der ursprünglichen Verbindung, bei der die beiden Liganden 4 und 5 die axialen Positionen besetzen, drei neue Isomere gewinnen.

Neben dem Isomeren mit den Liganden 4 und 5 in radialen Positionen wie beim Berryprozeß entstehen noch zwei Isomere mit Ligand 4 oder 5 in radialer Position (anti-Berry-Verbindungen).

Um auf die alkalische Verseifung von Alkyl-triphenylphosphoniumsalzen zurückzukommen, so ergibt sich, daß sich die Variante (I) des Intermediats mit pentavalentem Phosphor durch Pseudorotation unschwer in Variante (IV) überführen ließe. Diese läßt sich, wie schon oben ausgeführt, unter Inversion der Konfiguration am P-Atom zum Phosphinoxid fragmentieren.

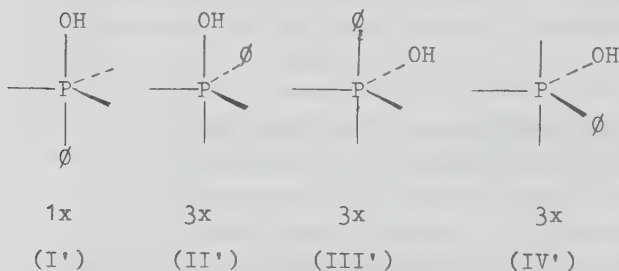
Geht man jedoch von der Voraussetzung aus, daß bei Variante (I) tatsächlich unter Retention Phosphinoxidbildung stattfindet, so läßt sich Folgendes extrapolieren:

Bei einem optisch aktiven Phosphoniumsalz, das drei verschiedene aliphatische Liganden und einen Phenylrest (aber keinen Benzylrest) besitzt, sollte kein optisch reines Phosphinoxid entstehen.

Begründung:

Beim Angriff des Hydroxylions auf die Tetraederflächen erhält man vier Diastereomere, beim Angriff auf die Tetraederkanten sechs, insgesamt also zehn.

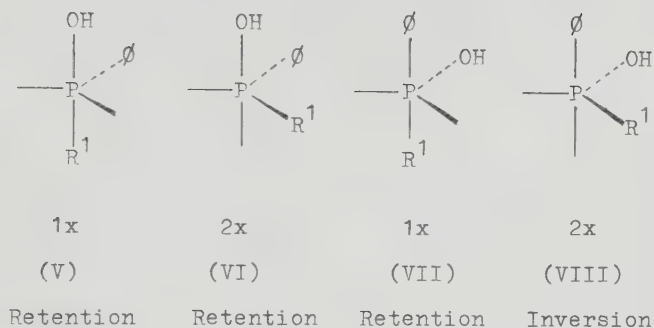
Um das Ganze übersichtlicher zu gestalten, seien hier nur die möglichen Positionen von Hydroxyl- und Phenylgruppe aufgezeichnet.



Inversion

Inversion

Bei den Varianten (I') und (IV') tritt Inversion ein. Um bei den Varianten (II') und (III') die Übersicht zu erleichtern, sei noch der Rest R^1 , der die Alkylgruppe mit dem acidesten α -Proton darstellt, hinzugefügt.



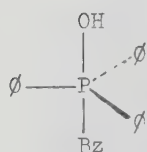
Bei Variante (VIII) verläuft die Phosphoranbildung unter Inversion, die darauf erneute Phosphoniumhydroxydzersetzung unter Retention, insgesamt also unter Inversion.

Vom statistischen Standpunkt (gleiche Wahrscheinlichkeit aller zehn Möglichkeiten) sollte also die alkalische Verseifung eines optisch aktiven Phosphoniumsalzes vom Typ $R^1R^2R^3P^{\oplus}X^{\ominus}$ zu 60% Inversion und zu 40% Retention der Konfiguration am P-Atom ergeben, d.h., das entstandene Phosphinoxid besäße nur einen optischen Überschuß von 20%. Dies ließe sich in der Praxis durch das in einer Wittigreaktion erhaltene entsprechende Phosphinoxid überprüfen.

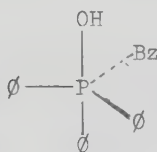
Wesentlich einfacher liegen die Dinge beim Benzyl-triphenylphosphoniumhydroxid:

Auch hier sind vier verschiedene Variationen möglich; bei (I) und (IV) läuft die Substitution normal ab, bei (II) und (III) über den Umweg der

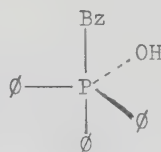
Phosphoran- und erneuten Phosphoniumhydroxid-
bildung ebenfalls unter Inversion:



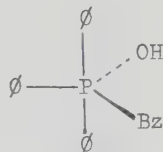
(I)



(II)

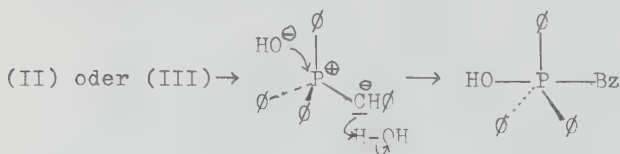


(III)



(IV)

Bei (II) und (III) sind zwei oder drei Reaktions-
schritte mehr vorhanden, was aber nichts an der
Reaktionsordnung der Kinetik ändert.



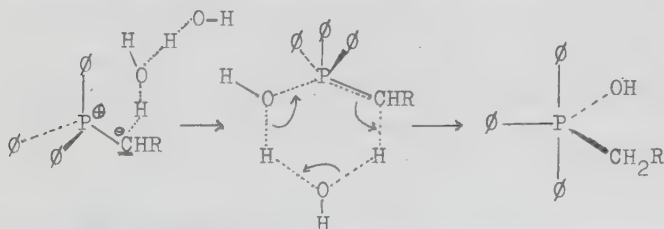
Über den Mechanismus der Verseifung von insta-
bilen Phosphoranen ist wenig, über deren Kine-
tik gar nichts bekannt. Man weiß nur, daß die
Verseifung von optisch aktiven Phosphoranen,
von denen ein Ligand eine Benzylgruppe ist,
mit verdünnter Natronlauge ebenfalls unter In-
version der Konfiguration am P-Atom verläuft⁵³⁾.

Für die Verseifung eines Phosphorans mit Wasser bieten A.J.Kirby und S.G.Warren⁶⁸⁾ eine initiale Protonisierung bei gleichzeitiger Beteiligung von zwei Wassermolekülen an:



Hier seien nun eigene Hypothesen über die Verseifung eines Alkyliden-triphenylphosphorans vom Typ $\phi_3\text{P}=\text{CHR}$ mit Wasser zur Diskussion gestellt.

Greift ein Wassermolekül an der negativen Ladung des Phosphorans an, so wird ein Teil derselben auf den Sauerstoff des Wassers übertragen. Ein weiteres Wassermolekül wird davon angezogen. Daraufhin kann sich ein sechsgliedriger Übergangszustand ausbilden. Durch Elektronenverschiebung entsteht Phosphoniumhydroxid und Wasser.

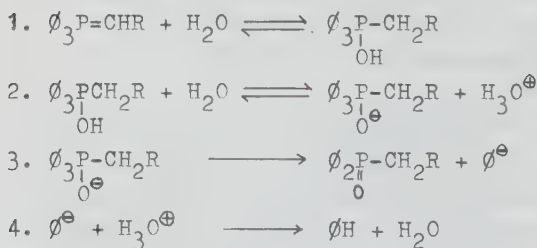


68) A.J.Kirby u.S.G.Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterd.-London-N.Y.S. 279. (1967).

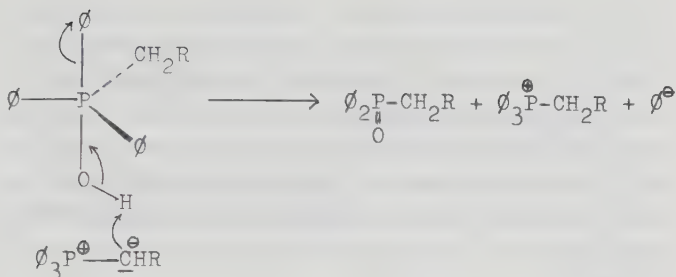
Andererseits ist es sterisch und elektrostatisch durchaus vertretbar, daß nur ein Wassermolekül ein Phosphoranmolekül angreift. Die Ablösung des Protons und die Anlagerung des Hydroxylions kann synchron über einen viergliedrigen Übergangszustand erfolgen, sobald sich das Wassermolekül korrekt ausgerichtet hat.



Im nächsten Reaktionsschritt gibt das Phosphoniumhydroxid an ein weiteres Wassermolekül unter Bildung der korrespondierenden Base ein Proton ab, worauf die Reaktion fast nach dem üblichen Schema abläuft.



Jedoch kann auch in Betracht gezogen werden, daß das entstandene Phosphoniumhydroxid von einem Phosphoranmolekül angegriffen und in seine korrespondierende Base umgewandelt wird:

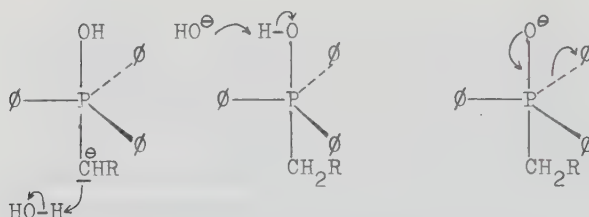


Wieviele Wassermoleküle vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in die Reaktion einbezogen werden, kann durch kinetische Messungen nicht entschieden werden, da die Konzentration des Wassers eine Konstante ist. Jedoch könnte die Kinetik entscheiden, ob der erste oder zweite Reaktionsvorschlag Gültigkeit besitzt, d.h., ob die Abhängigkeit zur Konzentration des Phosphorans von 1. oder 2. Ordnung ist.

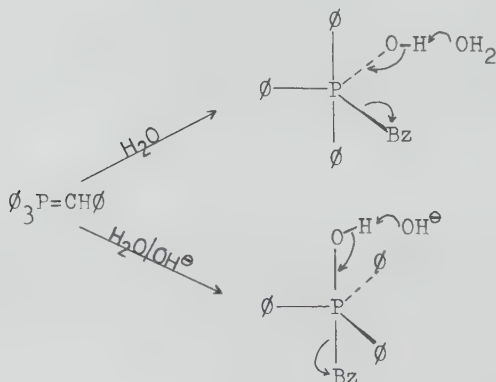
Wieder andere Aspekte ergibt die Verseifung eines Phosphorans mit wäßrigem Alkali. Hier ist anzunehmen, daß zuerst ein Hydroxylion das Phosphoran an der durch die drei Phenylgruppen gebildeten Tetraederfläche angreift, also in möglichst weiter Entfernung von der negativen Ladung:



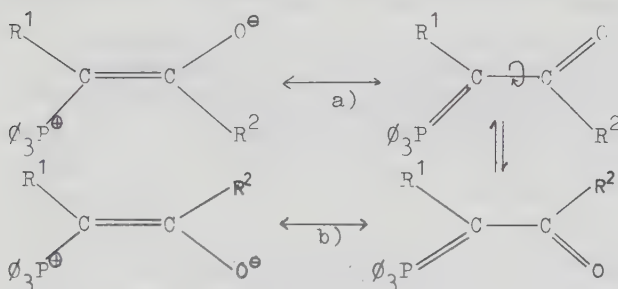
Im nächsten Schritt (oder synchron) überträgt ein Wassermolekül ein Proton. Das entstandene Hydroxylum wiederum entreißt dem Phosphoniumhydroxid unter Bildung der korrespondierenden Base das Proton. Die Reaktion läuft dann unter dem üblichen Schema ab, nur mit der Einschränkung, daß die Abspaltung des Phenylanions unter Retention der Konfiguration am P-Atom verlaufen sollte.



Überträgt man das oben Gesagte auf das Benzyli-
den-triphenylphosphoran, so zeigt sich, daß so-
wohl im wäßrigen, als auch im wäßrig-alkalischen
Medium die Verseifung unter Inversion der Konfi-
guration am P-Atom erfolgt.



Völlig anders verhalten sich die Acyl-⁶⁹⁾ und Alkoxy-carbonyl-triphenylphosphoniumhalogenide⁷⁰⁾ gegenüber Natronlauge. Diese geben die entsprechenden (farblosen oder schwach gelben) Phosphorane, die in Wasser inert sind und erst beim Kochen mit Natronlauge hydrolysieren. Ihre Stabilität erklärt sich durch folgende Mesomerie:



Für $R^1 = \text{CH}_3$ und $R^2 = \text{OCH}_3$ liegt z.B. bei -20°C das Rotamere a) zu 2/3 und das Rotamere b) zu 1/3 vor⁷¹⁾.

69) F. Ramirez u. S. Dershowitz, J. org. Chem. 22, 41 (1957).

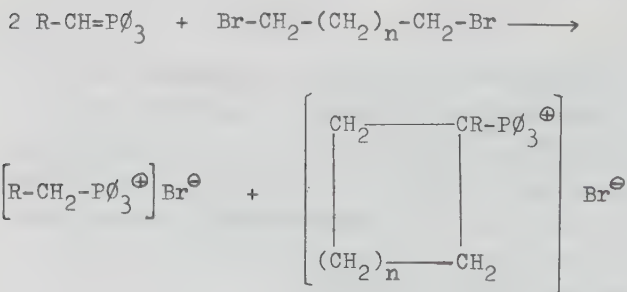
70) O. Issler et al., Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957).

71) H. J. Bestmann, G. Joachim u. J. Lengyel, Tetrahedron Letters 28, 3355 (1966).

II. Spezieller Teil.

1. Allgemeines.

Wie bereits weiter oben erwähnt, entsteht bei der Reaktion eines Dibromids der allgemeinen Formel $\text{Br-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-Br}$ mit zwei Äquivalenten eines Phosphorans vom Typ $\text{R-CH=P}\phi_3$ folgendes Phosphoniumbromidgemisch:



wobei $n = (0).1.2.3.(4)$ sein kann und $n = 0$ und 4 nur in Ausnahmefällen gilt.

E.Kranz⁷⁾ hat gezeigt, daß für $\text{R} = \text{H}$ und Methyl $n = 1 - 4$, aber nicht $n = 0$ sein kann.

In dieser Arbeit wurde für R = Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl und Phenyl eingesetzt.

Dabei zeigte sich, daß bei den Alkyliden-triphenylphosphoranen weder die Cyclopropyl- ($n = 0$), noch die Cycloheptylderivate ($n = 4$) entstanden, während für R = Phenyl sich die Cyclopropyl- bis Cyclohexylderivate ($n = 0 - 3$) darstellen ließen.

Um den Grenzfall für die Basizität der Phosphorankomponente abzustecken, wurden neben dem Benzyliden-triphenylphosphoran und den Alkyliden-triphenylphosphoranen noch das Allyliden-triphenylphosphoran und einige Acyliden-triphenylphosphorane getestet. Dabei ergab sich, daß die Acylidenphosphorane absolut reaktionsträge blieben, während das Allylidenphosphoran mit den eingesetzten eine völlig undurchsichtige Reaktion unter Ausbildung vermutlich hochpolymerer Schmier-
ren zeigte.

Das Benzyliden-triphenylphosphoran (R = Phenyl) stellte den Grenzfall dar, bei dem die Basizität für eine Ringschlußreaktion eben noch ausreichte.

Gerade dieses Phosphoran zeigte in seinen Reaktionen und Folgeprodukten einige Besonderheiten, weshalb es als erstes behandelt werden soll.

Das Benzyliden-triphenylphosphoran wurde jeweils nach der Natriumamidmethode und nach der Kalium-tertiärbutylatmethode hergestellt. Als Lösungsmittel diente absolutes Benzol.

Zu der abfiltrierten Vlidlösung tropfte man mit abs. Benzol verdünntes Bishalogenid zu und ließ anschließend bei 80°C unter Rühren über nacht ausreagieren.

Die Natriumamidmethode erbrachte sehr gute Ausbeuten an Phosphoniumbromidgemischen, die Butylatmethode mäßige bis gute Ausbeuten.

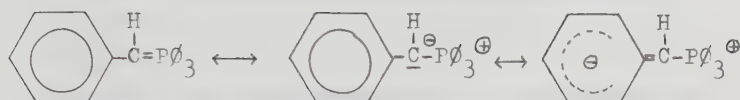
Für die Triphenylphosphorane der aliphatischen Reihe wurde wegen ihrer Einfachheit nur noch die Kaliumtertiärbutylatmethode angewendet.

2. Ringschlußreaktionen mit Benzyliden-triphenylphosphoran.

2.1. Allgemeines.

Das Benzyliden-triphenylphosphoran ist relativ beständig. Läßt man seine benzolische Lösung an der Luft stehen, so dauert es wesentlich länger als bei Alkyliden-triphenylphosphoranen, bis diese entfärbt ist.

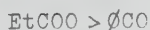
Man kann diese relative Stabilität durch folgende mesomeren Grenzformeln erklären:



Das bedeutet, daß die negative Ladung der polarisierten Doppelbindung zwischen dem Benzylden-C-Atom und dem Benzolring delokalisiert sein kann. Anders ausgedrückt, das p-Orbital der CH-Gruppe überlappt sich nicht nur mit dem leeren d-Orbital des Phosphors, sondern auch mit den π -Orbitalen des Benzolringes der Benzylidengruppe.

Daher erklärt sich, warum das Benzylden-triphenylphosphoran in der Stabilitäts- und Basizitätsskala (je basischer, desto instabiler) der Triphenylphosphorane einen Mittelplatz einnimmt.

Für Phosphorane des Typs $R-CH=P\phi_3$ läßt sich folgende Basizitätsskala aufstellen:



2.2. Darstellung von 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid.

Bei Zugabe von 1,2-Dibromäthan zu einer benzolischen Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran entsteht im Gemisch mit Benzyl-triphenylphosphoniumbromid das 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 88.7% (Natriumamidmethode) bzw. 58.4% (Tertiärbutylatmethode).

Dies war primär nicht zu erwarten.

Wie E.Kranz⁷⁾ bewiesen hat, entsteht aus zwei Äquivalenten Methylen-triphenylphosphoran und einem Äquivalent 1,2-Dibromäthan kein Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid, während es K.Sisido und K.Utimato¹⁴⁾ (und später E.Kranz) über das γ -Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid erhalten konnten.

Wie eigene Versuche ergaben, entstanden in der ganzen aliphatischen Reihe keine α -substituierten Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromide.

Die Frage, warum außer mit Benzyliden-triphenylphosphoran keine α -substituierten Cyclopropyl-phosphoniumsalze entstehen können, ist bis jetzt noch nicht hinreichend erklärbar.

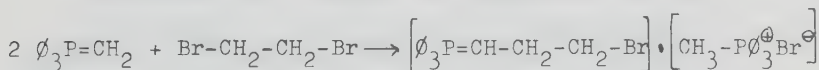
Jedoch sei hier, stellvertretend am Beispiel des Methylen-triphenylphosphorans folgende Hypothese zur Diskussion gestellt:

Da E.Kranz⁷⁾ im Reaktionsgemisch Methyl-triphenylphosphoniumbromid nachweisen konnte und beim Verseifen Cyclopropyl-diphenylphosphinoxid neben Methyl-diphenylphosphinoxid isolierte, dürfen folgende Schlüsse gezogen werden:

Das Methylen-triphenylphosphoran addiert unter Bildung von γ -Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid das 1.2-Dibromäthan.

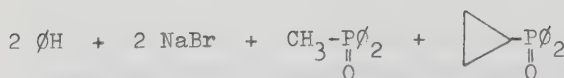
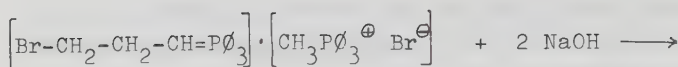
Da die Basizität des noch verbliebenen Äquivalents Methylen-triphenylphosphoran ohne weiteres zur Umylidierung ausreichen müßte, ist anzunehmen, daß diese auch stattfindet.

Dagegen wird die sich normalerweise anschließende intramolekulare Ringschlußreaktion dadurch verhindert, daß sich die durch die Umylidierung entstandenen beiden Moleküle unter Adduktbildung assoziieren:

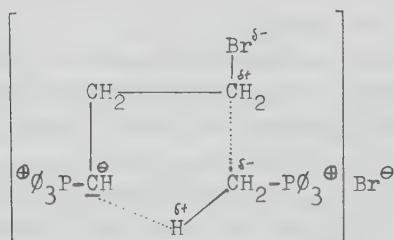


Dieses Assoziat fällt aus, wodurch die Reaktion bei dieser Stufe gestoppt wird.

Wird das Addukt mit wäßriger Natronlauge behandelt, so entstehen Methyl- und Cyclopropyl-diphenylphosphinoxid:



Es ist anzunehmen, daß das Assoziat nur durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten wird. Es könnte folgende Struktur besitzen:

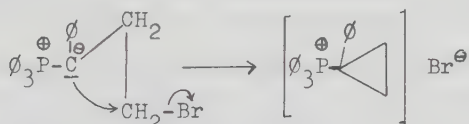


Die Wasserstoffbrückenbindung und die fünfte "Bindung" zwischen den zwei Kohlenstoffatomen sollen keineswegs als Dreizentren-Vierelektro-
nen-Bindungen verstanden werden, sondern rein
formal als durch schwache elektrostatische Kräf-
te entstanden. Bestenfalls könnte man noch charge-
transfer-Effekte in die Debatte werfen.

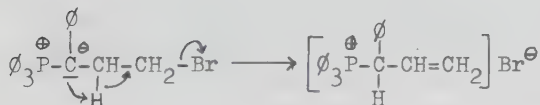
Dadurch bildet sich ein ebener verzerrter Fünf-
ring aus. Bei Dibromidkomponenten mit mehr als
zwei C-Atomen können sich keine ebenen Ringzu-
stände ausbilden und die schwachen elektrosta-
tischen Kräfte reichen nicht aus, um das Asso-
ziat zubilden.

Andererseits ist einzusehen, daß durch die Delokalisierung der elektrischen Ladung beim Benzylderivat eine Polarisierung soweit verhindert wird, daß die elektrostatischen Kräfte für eine Adduktbildung stark vermindert werden.

Dadurch kann der intramolekulare Ringschluß stattfinden:



Die ebenfalls mögliche Ausweichreaktion



findet, wahrscheinlich aus Konformationsgründen, nicht statt.

Zur ersten Klärung wurde ein NMR-Spektrum vom Phosphoniumsalzgemisch aufgenommen.

Das charakteristische Dublett der Methylenprotonen der Benzylgruppe sollte die vier Protonen des Cyclocropanringes nicht beeinflussen. Außerdem mußte festzustellen sein, ob das Protonenverhältnis von Methylenprotonen zu Cyclopropylprotonen 1:2 sein würde, was bewies, daß das Phosphoniumsalzgemisch tatsächlich im Verhältnis 1:1 vorlag.

Das Protonenverhältnis war 1:2, jedoch fiel an den Cyclopropylprotonen auf den ersten Blick einiges auf:

1. Lag ein Multiplett im Bereich von 8.0-8.5 τ mit einer deutlichen Zäsur bei 8.3 τ vor.
2. Die Zäsur bewirkte eine Aufspaltung von 1:3.

Daß die vier Cyclopropylprotonen nach niedrigeren τ -Werten verschoben waren, als bei sonstigen Cyclopropanderivaten, läßt sich noch durch den Einfluß der Triphenylphosphingruppe erklären. Warum aber die vier Protonen im Verhältnis 3:1 aufgespalten sind, ist an und für sich nicht einzusehen.

Eine Modellbetrachtung (mit Framework Molecular Models) gibt m.E. eine plausible Erklärung: Hier tritt nämlich das Paradoxon auf, daß nicht die voluminöse Triphenylphosphingruppe, sondern die wesentlich kleinere Phenylgruppe eine sterische Hinderung verursacht.

Die Phenylgruppe am C1-Atom des Cyclopropanringes ist in ihrer Rotation behindert, weil sich die van der Waalschen Radien der ortho-Wasserstoffatome der Phenylgruppe und die der in die gleiche Richtung weisenden Wasserstoffe des Cyclopropanringes berühren oder zumindest gegenseitig stören. Das bedeutet, daß die Phenylgruppe entweder nur noch drehpendelartige, oder stark gehemmte, ruckartige Rotationsbewegungen ausführen kann.

Das träge NMR-Gerät registriert nun, daß im Mittel ein Cyclopropylproton "anders" als die drei anderen Protonen sein muß.

Beim Cyclobutanring tritt dieses Phänomen übrigens nicht in Erscheinung, da seine C2- und C4-Atome dachartig nach unten klappen können, wodurch die in die Richtung der Phenylgruppe weisenden Wasserstoffe des Vierrings nach außen gespreitzt werden.

2.3. Darstellung der 1-Phenylcyclobutyl- bis 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphonium-bromide.

Nachdem die Darstellung von 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid - wenn auch nur im Gemisch mit Benzyl-triphenylphosphoniumbromid - gelungen war, wurde die Synthese der Homologen in Angriff genommen.

Auf diese Weise konnten die 1-Phenyl-substituierten Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromide im Gemisch mit Benzyl-triphenylphosphoniumbromid hergestellt werden.

Die Ausbeuten nach der Natriumamidmethode waren noch besser als beim Cyclopropanderivat, während nach der Kaliumtertiärbutylatmethode wiederum nur mäßige bis gute Ausbeuten erzielt werden konnten, wie folgende Aufstellung zeigt:

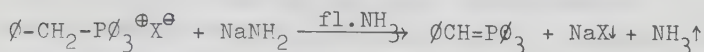
Tabelle 1. Ausbeuten der 1-Phenylcycloalkyl-, Benzyl-triphenylphosphoniumbromidgemische nach der Natriumamid- und Kaliumtertiärbutylatmethode

eingesetztes Bishalogenid	Ausbeuten an Salzgemisch nach	
	NaNH ₂ -Methode	KOCMe ₃ -Methode
1.2-Dibromäthan	88.7%	58.4%
1.3-Dibrompropan	92.6%	73.4%
1.4-Dibrombutan	93.3%	75.2%
1.5-Dibrompentan	92.4%	67.8%

Auffällig ist, daß bei beiden Methoden das Maximum der Ausbeuten beim Cyclopentylderivat vorliegt. Es war auch festzustellen, daß hier die Reaktion besonders schnell an- und verlief. Beim Cyclopentanderivat scheint das Optimum des Kompromisses zwischen Ringbildungstendenz, Ringspannung und Konformationsproblemen zu liegen.

Die gegenüber der Natriumamidmethode empfindlichen Ausbeutenverluste durch die Kaliumtertiärbutylatmethode sollen hier begründet werden.

Bei der Natriumamidmethode erhält man eine salzfreie Vlldlösung ohne Nebenprodukte:

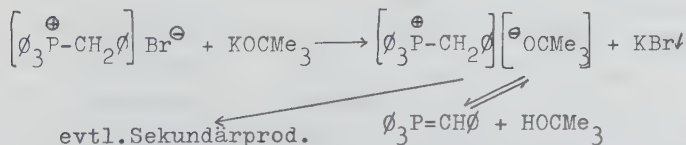


Betrachten wir hingegen die Tertiärbutylatmethode, so liegen hier die Verhältnisse etwas komplizierter.

Über diese Methode ist wenig bekannt. G.Märkl⁷²⁾ erwähnte sie als erster ohne Angabe der Theorie und Arbeitsmethodik. E.Vilsmeier²⁶⁾ berichtet über eine selbständig entwickelte Arbeitsmethodik, die hier in dieser Arbeit leicht abgewandelt verwendet wurde.

In der Praxis suspendiert man äquivalente Mengen von Phosphoniumsalz und t-Butylat in Benzol, läßt bei Raumtemperatur reagieren und filtriert vom Unlöslichen ab.

Theoretisch läuft folgender Vorgang ab:



72) G.Märkl, Tetrahedron Letters, 1961, 811.

Da die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ist das Auftreten von Sekundärprodukten (z.B. Zerfall des Phosphonium-t-Butoxids in Benzyl-diphenylphosphin und Phenyl-t-Butyläther) nicht zu erwarten. Allerdings muß eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit in Kauf genommen werden. Außerdem sind Phosphoniumsalz und t-Butylat in Benzol schwerlöslich. Dadurch verläuft die Reaktion zunächst in der heterogenen Phase; jedoch wirkt das mit der Zeit entstehende t-Butanol als Lösungsvermittler.

Das sich einstellende Ylid-Phosphonium-t-but-oxid-Gleichgewicht liegt zwar auf seiten des Phosphorans, jedoch scheint das Phosphonium-t-Butoxid in Benzol nur mäßig löslich zu sein, wodurch sich das Gleichgewicht wieder verschiebt.

Daher muß die Reaktion abgebrochen werden, wenn sich möglichst viel Phosphoniumsalz umgesetzt hat, aber möglichst wenig Phosphonium-t-Butoxid ausgefallen ist. Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit ist dies etwa nach 6 - 8 Stunden der Fall. Es ist somit klar, daß die Phosphoranausbeuten deutlich unter der 100%-Grenze liegen müssen.

Beim Abfiltrieren wird das im Gleichgewicht vorhandene Phosphonium-t-Butoxid mit den übrigen Rückständen entfernt, während das entstandene t-Butanol in der Ylidlösung bleibt. Wird diese nun mit einer Dihalogenidkomponente umgesetzt, so wird das sich neu einstellende Ylid-Phosphonium-t-Butoxid-Gleichgewicht durch Abreaktion laufend nach der Phosphoranseite verschoben.

Das in der Lösung vorhandene t-Butanol stört insofern nur, als es die Löslichkeit des Benzols für Phosphoniumsalze etwas heraufsetzt, wodurch weitere Ausbeutenverminderungen auftreten.

Zur Voranalyse wurde von sämtlichen Phosphoniumsalzgemischen ein NMR-Spektrum aufgenommen. Dabei zeigten alle drei Gemische ein gemeinsames Merkmal:

neben dem scharfen Dublett der Methylenprotonen des Benzyl-triphenylphosphoniumbromids sah man eine "Kamelhöckerkurve", deren einer Höcker sein Maximum ungefähr bei 7.2 τ hatte und jeweils vier Protonen anzeigte, während der andere sein Maximum ungefähr bei 8.3 τ hatte und je nach Ringgröße 2.4.6 Protonen anzeigte.

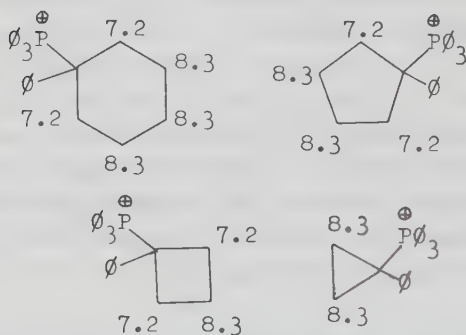
Tabelle 2. Anzahl der Methylenprotonen bei den 1-Phenylcycloalkylphosphoniumsalzen.

Ringgröße	Protonen bei 7.2 τ	Protonen bei 8.3 τ
3	0	4
4	4	2
5	4	4
6	4	6

Daß das Cyclopropanderivat aus der homologen Reihe herausfällt, ist indirekt ein Beweis für seine Bildung:

die jeweils bei 7.2 τ liegenden vier Protonen des Cyclobutan- bis Cyclohexanderivates werden durch die Nähe des Phenyl- und Triphenylphosphinrestes

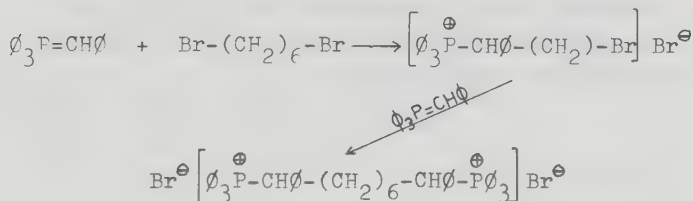
nach niedrigeren τ -Werten verschoben, als die Protonen der nächsten Methylengruppen des jeweiligen Cycloalkanderivates. Da aber die Cyclopropanprotonen i.a. um ca. 1τ höher als bei anderen Cycloalkanen liegen, erstaunt es nicht, daß diese Protonen bei 8.3τ anstatt bei 7.2τ erscheinen.



2.4. Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit 1.6-Dibromhexan.

Beim Zutropfen von 1.6-Dibromhexan zu einer benzolischen Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran - dargestellt nach der Natriumamid- und t-Butylatmethode - fiel ebenfalls eine Phosphoniumsalzmenge in den üblichen Ausbeuten (88.3% bzw. 64.6%) an.

Eine Überprüfung durch ein NMR-Spektrum ergab, daß kein Benzyl-triphenylphosphoniumbromid entstanden war (kein Dublett der Methylenprotonen des Benzylrestes). Somit konnte keine Umylidierung, also auch kein Ringschluß stattgefunden haben. Die Schlußfolgerung war, daß eine doppelte C-Alkylierung aufgetreten und somit das dicuartäre Phosphoniumsalz 1.8-Diphenyl-octan-yl-(1.8)-bis-triphenylphosphoniumbromid entstanden sein mußte.



Wie sich später zeigte, fanden auch beim Propylen-triphenylphosphoran und seinen Homologen keine Siebenringschlüsse mehr statt.

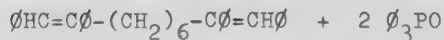
Daraus kann gefolgert werden, daß bei einem Phosphoran des Typs $\text{R}-\text{CH}=\text{P}\phi_3$ bei $\text{R} \geq \text{C}_2\text{H}_5$ mit der Bildung des Sechsrings die obere Grenze für Ringschlüsse erreicht ist.

Da der Phenylrest - grob geschätzt - etwa den 1.5 - 2-fachen Durchmesser einer Äthylgruppe hat, also etwa den 5 - 8-fachen Raumbedarf, ist es

verständlich, daß auch beim Benzyliden-triphenylphosphoran kein Siebenringschluß mehr auftritt. Dagegen kann dieser bei $R = H$ und CH_3 ohne weiteres noch stattfinden⁷⁾.

Das Bisphosphoniumsalz widerstand allen Reinigungsversuchen durch Umkristallisation bzw. Umfällen. So wurde in allen späteren Versuchen das Rohprodukt (Smp. $167-170^{\circ}C$) eingesetzt.

Um die Annahme zu beweisen, daß ein diquartäres Phosphoniumbromid entstanden war, wurde eine wittigsche Carbonylolefinierung⁷³⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾ mit Benzaldehyd durchgeführt:



Da das 1.8-Diphenyl-octadienyliden-(1.8)-bis-triphenylphosphoran in Benzol nicht gut löslich war, blieb ein Teil davon beim Abfiltrieren im Rückstand hängen. Dies erklärt auch die schlechten Ausbeuten an Kohlenwasserstoff.

Nach der Trennung über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid konnten Ausbeuten von 25.4% des kristallinen Kohlenwasserstoffs *trans,trans*-1.2.9.10-Tetraphenyl-decadien-(1.9) aufgefangen werden.

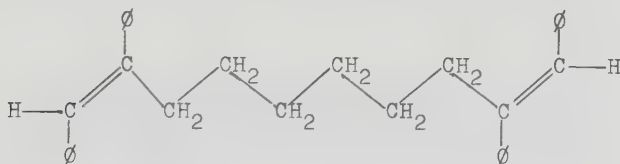
73) U.Schöllkopf, *Angew.Chem.* 71, 260 (1959).

74) S.Trippett, *Quart.Reviews* 17, 406 (1963).

75) A.Maerker, *Org.Reactions* 14, 270 (1965).

Die evtl. vorhandenen cis,cis- und cis,trans-Isomeren wurden nicht weiter aufgearbeitet und untersucht, da sie in der mitgelaufenen Menge an überschüssigem Benzaldehyd praktisch verschwanden.

Das isolierte trans,trans-Isomere ist eine farblos kristalline Substanz, umkristallisierbar aus Methanol und hat einen scharfen Schmelzpunkt von 97°C. Sie besitzt folgende Struktur:



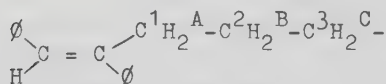
Das Massenspektrum zeigt einen starken M^+ -Peak bei den erwarteten 442 ME.

Das NMR-Spektrum zeigt, daß Phenyl-, Methylen- und olefinische Protonen im Verhältnis 10:6:1 = 20:12:2 vorliegen.

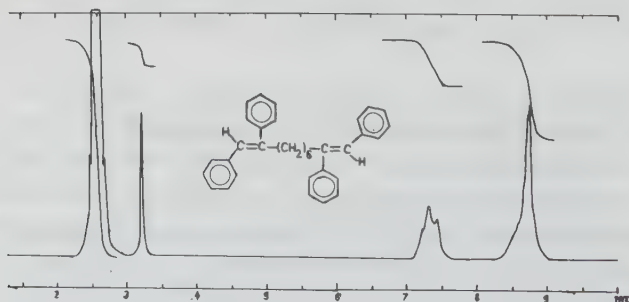
Die olefinischen Protonen erscheinen als scharfes Singulett bei 3.23 τ , während die Methylenprotonen der C3- und C8-Atome als Triplet bei 7.33 τ mit einer Kopplungskonstante von $J_{AB} = 7.2$ Hz auftreten.

Die restlichen Methylenprotonen (8) findet man bei 8.75 τ als Singulett mit verbreiteter Basis.

Die Tatsache, warum nur die Protonen der C3- und C8-Atome zum (rudimentären) Triplet aufspalten, kann damit begründet werden, daß zwischen den Protonen des C3- und C4-Atoms (bzw. des C8- und C7-Atoms) eine Kopplung ähnlicher Größenordnung, jedoch entgegengesetzten Vorzeichens stattfindet. Dadurch tritt im Endeffekt (zumindest teilweise) Entkopplung ein. $J_{AB} \approx -J_{BC}$



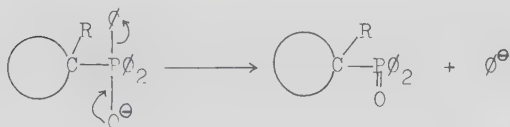
Das gleiche Phänomen läßt sich übrigens auch beim 1.8-Diphenyloctan (s.w.u.) feststellen.



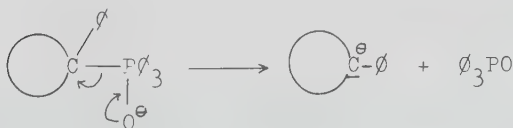
Abbild 1. NMR-Spektrum von trans,trans-1.2.9.10-Tetraphenyl-decadien-(1.9).

2.5. Verseifung der 1-Phenylcycloalkyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemische.

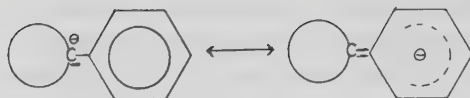
α -substituierte Cycloalkyl-triphenylphosphoniumsalze können keine Phosphorane bilden, da sie kein α -Proton besitzen. Beim Verseifen mit wäßrigem Alkali dagegen wird für $R = H$ oder Alkyl ein Phenylanion abgespalten, weil dieses die besten Mesomeriestabilisierungsmöglichkeiten besitzt:



Für die jetzt vorliegenden 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide ($R = \text{Phenyl}$) konnte jedoch erwartet werden, daß die Verseifung anders als üblich verlaufen sollte,



da das Phenylcycloalkyl als Benzylianion-ähnliche Gruppe bessere Resonanzstabilisierungsmöglichkeiten als das Phenylanion besitzt:



Anders ausgedrückt, das mit zwei Elektronen besetzte p-Orbital des C1-Atoms am Phenyl-cycloalkylanion kann sich mit den π -Orbitalen des Benzolringes überlappen, wodurch die negative Ladung über sieben C-Atome delokalisiert werden kann.

Um diese These zu beweisen, wurden die 1-Phenyl-cycloalkyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromidgemische mit Natronlauge verseift und das entstandene Kohlenwasserstoffgemisch mit Wasserdampf übergetrieben. Im Mikroscheidetrichter wurde die Kohlenwasserstoffphase, ohne nachzuäthern, vom Wasser getrennt. Nach vorsichtiger Trocknung mit Natriumsulfat ließ sich das Kohlenwasserstoffgemisch abdekantieren. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nach Bestimmung der Ausbeute einer analytischen Gaschromatographie unterworfen. Wie weiter unten begründet wird, genügten als Vergleichssubstanzen Benzol, Toluol und Phenylcyclohexan.

Die Gaschromatogramme konnten zwei mögliche Aussagen ergeben:

1. Sollten die vier Kohlenwasserstoffgemische jeweils dasselbe Chromatogramm ergeben, war obiges Postulat der Verseifung widerlegt; denn dann konnte nur Benzol und Toluol vorhanden sein, was auch ohne Vergleichssubstanzen bewiesen wäre.

2. Ergaben sich vier verschiedene Gaschromatogramme, so konnte anhand von Peakflächenberechnungen das Molverhältnis der Kohlenwasserstoffkomponenten berechnet werden, das theoretisch 1:1 sein sollte.

Das aus der Verseifung des 1-Phenylcyclohexyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemisches entstandene Kohlenwasserstoffgemisch zeigte qualitativ identische Retentionszeiten wie Toluol und Phenylcyclohexan. Die anderen Phenylcycloalkane hatten, wie zu erwarten war, geringere Retentionszeiten als Phenylcyclohexan und größere als Toluol, so daß auf Vergleichssubstanzen verzichtet werden konnte.

2.5.1. Auswertung der Gaschromatogramme.

Da, besonders bei den höheren Phenylcycloalkanen, ein leichtes Tailing auftrat, wurde die Ausmessung der Peakflächen nach der Methode von I. Condal-Bosch⁷⁶⁾⁷⁷⁾ vorgenommen.

76) I. Condal-Bosch, ChemEd. 41, A.235-A.259 (1964).

77) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase IV, Bibliograph. Institut Mannheim 1965,

Dies geschieht, indem man die Peakbreite in 15% und 85% Peakhöhe ausmißt und deren Summe mit der halben Peakhöhe multipliziert:

$$F = \frac{h}{2} \cdot (b_{15} + b_{85})$$

Somit erhält man den unkorrigierten Flächenwert. Um den wahren Flächenwert zu erhalten, sind Korrekturfaktoren nötig⁷⁸⁾, z.B. $F_{\text{kor}} = F \cdot f_i$. Dieser stoffspezifische Korrekturfaktor f_i ist die Zahl, mit der man einen Flächenwert der Substanz i multiplizieren muß, damit der so korrigierte Wert der Substanz i proportional wird.

Setzt man den stoffspezifischen Korrekturfaktor bei Benzol willkürlich mit 1.000 fest, so lassen sich die Korrekturfaktoren für Kohlenwasserstoffe nach folgender Formel näherungsweise berechnen⁷⁹⁾:

$$f_i = 0.923 \cdot \frac{M_i}{n \cdot 12}$$

M_i = Molekulargewicht der Substanz i

n = Anzahl der C-Atome der Subst. i

78) R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase III, Bibliograph. Institut Mannheim 1962.

79) L.Ongkiehong, Diss.Techn.Hogeschool Eindhoven 1960.

Da in unserem Fall nur das Molverhältnis zweier (ähnlicher) Stoffe bestimmt werden soll, d.h. eine Proportion vorliegt, vereinfacht sich die Rechenoperation wesentlich. Da die Molzahl ν_i einer Substanz proportional dem korrigierten Flächenwert, geteilt durch sein Molekulargewicht M_i ist, ergibt sich folgende einfache Beziehung, wenn man für f_i den oben angegebenen Näherungswert einsetzt:

$$\nu_i \sim \frac{F_i \cdot f_i}{M_i} \quad \nu_1 : \nu_2 = \frac{F_1}{n_1} : \frac{F_2}{n_2} = (F_1 \cdot n_2) : (F_2 \cdot n_1)$$

Das bedeutet, daß nur die unkorrigierten Flächenwerte und die Anzahl der Kohlenstoffatome der beiden Substanzen eingesetzt zu werden brauchen.

Da das geforderte Molverhältnis $\nu_1 : \nu_2 = 1 : 1$ sein soll, so gilt näherungsweise:

$$F_1 \cdot n_2 \approx F_2 \cdot n_1$$

Nachfolgend seien die Auswertungen der jeweiligen Gaschromatogramme angegeben. Es handelt sich um die Ausrechnung des Molverhältnisses von Toluol zu Phenylcycloalkan. Die ausgemessenen Peakbreitenwerte wurden auf 0.5 mm, die Peaklängenwerte auf 1 mm gerundet. Die Höhen und Breiten der Peaks sind in cm, die unkorrigierten Flächenwerte F_i in cm^2 angegeben. $\nu_1 : \nu_2$ bedeutet das Molverhältnis von Toluol zum jeweiligen Phenylcycloalkan.

Tabelle 3. Berechnung der Molverhältnisse von Toluol zu Phenylcycloalkan aus den Gaschromatogrammen.

KW	h_{15}	h_{85}	b_{15}	b_{85}	F_i	n_i	$F_1 \cdot n_2$	$\nu_{1:2}$
Toluol	3.00	17.00	0.50	0.15	6.50	9	58.5	1.06:1
3-Ring	1.40	8.10	1.30	0.35	7.85	7	54.9	
Toluol	3.30	18.50	0.50	0.10	6.54	10	65.4	1.04:1
4-Ring	1.30	7.50	1.65	0.40	9.02	7	63.1	
Toluol	4.05	22.85	0.30	0.10	5.28	11	59.1	1.05:1
5-Ring	1.55	8.85	1.20	0.35	8.06	7	56.5	
Toluol	3.10	17.60	0.20	0.05	2.59	12	31.1	1.04:1
6-Ring	0.85	4.85	1.20	0.30	4.28	7	29.9	

Man sieht, daß die Beziehung $F_1 \cdot n_2 = F_2 \cdot n_1$ annähernd erfüllt wird. Somit wird bestätigt, daß das Kohlenwasserstoffgemisch und somit auch das Benzyl-/1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphonium-bromid-Gemisch im molaren Verhältnis 1:1 vorliegt, wie von der Stöchiometrie gefordert.

2.5.2. Ausbeutenberechnung der Kohlenwasserstoffgemische.

Nun, da bewiesen war, daß das Phosphoniumsalzgemisch, und somit auch das Kohlenwasserstoffgemisch im molaren Verhältnis von 1:1 vorlag, konnten die Rohausbeuten der Kohlenwasserstoffgemische bestimmt werden.

Nachfolgend sei eine Aufstellung an eingesetzten 1-Phenylcycloalkyl-/Benzyl-triphenylphosphonium-bromid-Gemischen und erhaltenen Mengen und Ausbeuten an Kohlenwasserstoffgemischen aufgeführt.

Tabelle 4. Ausbeuten an Kohlenwasserstoffgemischen nach Verseifung der Phosphoniumsalzgemische.

Salzgemisch	Salzmenge	KV-Gemisch	Ausbeuten
Benzyl/3-Ringsalz	14.0g	2.3g	69.8%
Benzyl/4-Ringsalz	15.0g	2.7g	72.6%
Benzyl/5-Ringsalz	15.0g	3.0g	77.3%
Benzyl/6-Ringsalz	19.0g	4.1g	79.8%

2.6. Isolierung der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Es konnte ein Weg gefunden werden, die Phosphoniumsalzgemische in ihre Komponenten aufzutrennen. Somit konnten vier Vertreter einer neuen Klasse von Phosphoniumsalzen rein dargestellt werden.

Die Salztrennung gelang auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Komponenten in Acetonitril.

Löst man etwa 90% des Phosphoniumsalzgemisches in siedendem Acetonitril und kühlt im Eis-Kochsalzgemisch, so wird das Benzyl-triphenylphosphoniumbromid quantitativ abgetrennt. Das im Filtrat verbleibende 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromid fällt durch Zugabe von Äther ziemlich rein kristallin aus (mit Ausnahme des Phenylcyclohexanderivates; s.w.u.).

Das 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromid wird 1-2 mal aus Acetonitril/Äther, das Benzyl-triphenylphosphoniumbromid einmal aus Methanol/Essigester umgefällt. Danach werden die Ausbeuten bestimmt. Bei diesem Trennungsprozeß gehen etwa 10% Benzylphosphoniumbromid und ca. 30-40% Phenylcycloalkylphosphoniumsalz verloren. Eingesetzt wurden jeweils 15g an Benzyl-/Phenylcycloalkylphosphoniumsalz.

2.6.1. Ausbeutenberechnung.

Um die Ausbeuten an Benzyl- und Phenylcycloalkylphosphoniumsalz aus beliebigen eingesetzten Salzgemischmengen berechnen zu können, lassen sich folgende zwei Formeln aufstellen:

$$a_B = \frac{A_B}{E_G} \cdot \frac{M_B + M_C}{M_B} \cdot 100\% \quad a_C = \frac{A_C}{E_G} \cdot \frac{M_B + M_C}{M_C} \cdot 100\%$$

wobei

a_B = Ausbeute an Benzylphosphoniumsalz

a_C = Ausbeute an Phenylcycloalkylsalz

E_G = Einwaage an Phosphoniumsalzgemisch

A_B = Auswaage an Benzylphosphoniumsalz

A_C = Auswaage an Phenylcycloalkylsalz

M_B = MG des Benzylphosphoniumsalzes

M_C = MG des Phenylcycloalkylsalzes

Nachfolgende Tabelle zeigt die absoluten Mengen und Ausbeuten der in ihre Komponenten aufgetrennten Phosphoniumsalzgemische.

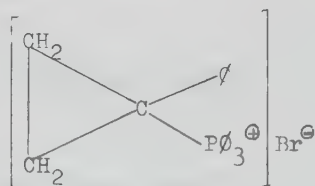
Tabelle 5. Ausbeuten an Benzyl- und 1-Phenylcycloalkyl-phosphoniumbromiden der aufgetrennten Salzgemische.

	Salzgem.	A_i	a_i	Substverl.
Dreiringsalz	15.0g	4.9g	63.5%	3.6g
Benzylsalz		6.5g	89.2%	
Vierringsalz	15.0g	5.4g	69.0%	3.0g
Benzylsalz		6.6g	92.3%	
Fünfringsalz	15.0g	5.5g	69.4%	2.9g
Benzylsalz		6.6g	93.4%	
Sechsringsalz	15.0g	4.9g	60.8%	3.9g
Benzylsalz		6.3g	90.5%	

Nun seien die rein dargestellten 1-phenyl-substituierten Cycloalkylphosphoniumbromide im einzelnen beschrieben.

2.6.2. Das 1-Phenyl-cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid.

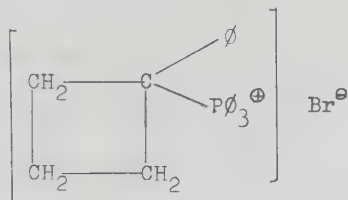
Aus 15 g Gemisch aus Benzyltriphenylphosphoniumbromid und 1-Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid, das, wie vorher bewiesen, im molaren Verhältnis 1:1 vorlag, konnte nach Abtrennung des Benzylsalzes und nach zweimaligem Umfällen aus Acetonitril/Äther das Cyclosalz in Ausbeuten von 4.9 g = 63.5 % erhalten werden. Das Reinprodukt ist eine farblose kristalline Substanz und schmilzt bei 269-271°C. Es besitzt folgende gesicherte Formel:



2.6.3. Das 1-Phenyl-cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid.

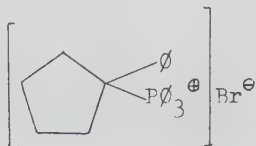
Aus 15 g Gemisch an Benzyltriphenylphosphoniumbromid und 1-Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid wurde unter analogen Bedingungen wie bei 2.6.2. in

Ausbeuten von 5.4g = 69.0% Cyclophosphoniumsalz rein dargestellt. Die erhaltenen farblosen Kristalle schmelzen bei 203-205°C. Das Phosphoniumsalz besitzt folgende Formel:



2.6.4. Das 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid.

Auf völlig analoge Weise wurde aus 15g Phosphoniumsalzgemisch das Phenylcyclopentylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 5.5g = 69.4% rein dargestellt. Das Reinprodukt, farblose Kristalle, schmilzt bei 146-148°C. Die Substanz besitzt folgende Struktur:



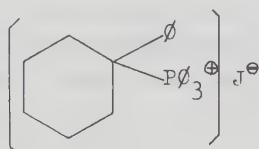
2.6.5. Das 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid.

Die Isolierung von 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid stieß auf Schwierigkeiten. Zwar konnte das Benzyltriphenylphosphoniumbromid quantitativ abgetrennt werden, doch fiel nach Zugabe von Äther zum Filtrat das Cyclosalz ölig an und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Problem ließ sich jedoch lösen. Zur 1-Phenylcyclophosphoniumsalz enthaltenden Acetonitrillösung wurde die dreifache Menge Benzol gegeben; danach wurde solange Äther zugetropft, bis sich eine leichte Trübung bildete. Nach kräftigem Anreiben fiel das Phenylcyclohexylphosphoniumsalz kristallin aus. Weiteren Äther durfte man nicht zugeben, weil das Cyclosalz sofort wieder ölig wurde. Auch durfte das kristallin erhaltene Produkt nicht mehr umgefällt oder umkristallisiert werden, da immer nur Öl erhalten wurde. Das entstandene kristalline Produkt ergab Ausbeuten von $4.9\text{g} = 60.8\%$. Es hatte einen unscharfen Schmelzpunkt von $141-144^{\circ}\text{C}$ und gab schlechte Analysenwerte. Deshalb wurde es zur Charakterisierung in das Jodid umgewandelt, das rein dargestellt werden konnte. Für weitere Versuche wurde jedoch das rohe Bromid verwendet.

2.6.6. Das 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumjodid.

Aus 2g rohem 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid konnten $1.6\text{g} = 73\%$ reines Phosphoniumjodid dargestellt werden. Das Bromid wurde in heißem

Methanol/Wasser-Gemisch gelöst und mit gesättigter Natriumjodidlösung ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen aus Methanol/Essigester war die Substanz rein. Es entstanden farblose (lichtempfindliche) Kristalle vom Schmelzpunkt 144 - 146° C. Die Substanz besitzt folgende Struktur:



2.7. Verseifung der 1-Phenyl-cycloalkylphosphoniumsalze.

Nun, da die 1-Phenylcycloalkylphosphoniumbromide rein vorlagen, wurden sie zur Kontrolle noch einmal jeweils verseift. Dadurch konnten die Phenylcycloalkane rein dargestellt werden. Es wurden jeweils 5 g eines Cyclosalzes eingesetzt. Diese wurden mit wässrigem Alkali verseift, der entstandene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben und ausgeäthert. Das Ätherat wurde fraktioniert.

Tabelle 6. Ausbeuten an Phenylcycloalkanen

einges.Salz	einges.Menge	Phenylcycloalkan	KW—Ausbeute
3-Ringsalz	5 g	Phenylcyclopropan	0.7g 54.0 %
4-Ringsalz	5 g	Phenylcyclobutan	0.8g 57.2 %
5-Ringsalz	5 g	Phenylcyclopentan	0.9g 60.0 %
6-Ringsalz	5 g	Phenylcyclohexan	0.9g 56.3 %

Die Phenylcycloalkane seien nochmals kurz einzeln abgehandelt.

2.7.1. Das Phenylcyclopropan.

Das in Ausbeuten von 54 % entstandene Phenylcyclopropan ging beim destillieren bei 14 Torr im Bereich von 55-60° über, was gut mit den Literaturwerten übereinstimmt (siehe später).

Bisher gab es vier Möglichkeiten zur Darstellung von Phenylcyclopropan. Die am meisten benutzte Methode war die Addition von Carben (Methylenjodid/Zink-Reagenz als Carbengenerator) an Styrol⁸⁰⁾. Die zweite Methode war die basenkatalysierte Zersetzung über die klassische Wolff-Kishner-Reaktion von 5-Phenylpyrazolin⁸¹⁾. Eine elegante Variante davon ist das Eintopfverfahren, Zimtaldehyd mit Hydrazin zu kondensieren, mit sofortiger Stickstoffabspaltung⁸²⁾. Diese Variante der Wolff-Kishner-Reaktion wurde bereits in anderem Zusammenhang 1946 von Huang-Minlon entdeckt und nach ihm benannt⁸³⁾.

80) H.E.Simmons u.R.D.Smith, J.Am.Soc 81, 4256 (1959).

81) S.G.Beach, J.H.Turnbull u.W.Wilson, J.Chem.Soc. 4686. (1952).

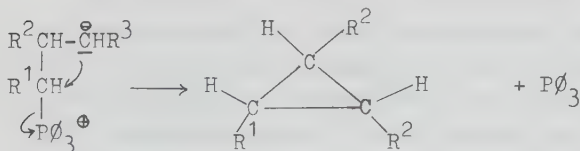
82) R.J.Petersen u.P.S.Skell, Org.Synth.Vol.47, 98 (1967).

83) L.F.u.M.Fieser, Org.Chemie, Verlag Chemie GmbH 1965, S.1634.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Phenylcyclopropan ist die Reaktion von 1,3-Dibrom-1-phenylpropan mit Magnesium⁸⁴⁾. Außerdem entdeckte C. Baumgardner⁸⁵⁾ bei der Reaktion von 3-Phenylpropyl-trimethylammoniumjodid mit Kaliumamid eine der seltenen γ -Eliminierungen:



Diese Reaktion ist auf Triphenylphosphoniumsalze nur übertragbar, wenn an dem intermediär entstehenden Betain am Rest R^1 ein Ligand mit positivem induktiven Effekt sitzt⁸⁶⁾. Erst dann können sich unter Abspaltung von Triphenylphosphin Cyclopropanderivate bilden⁸⁷⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾.



84) P. J. C. Fierens u. J. Naselki, Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 187 (1962).

85) C. Baumgardner, J. Am. Chem. Soc. 83, 4423 (1961).

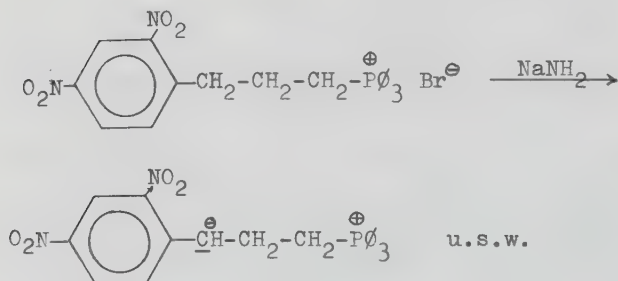
86) H. J. Bestmann u. F. Seng, Angew. Chem. 74, 154 (1962).

87) R. Meloucham u. F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 80, 4386 (1958).

88) J. P. Freeman, Chem. and Ind., 1959, 1254.

89) G. Joachim, Diss. Univ. Erlangen-Nbg. 1968.

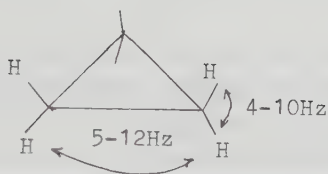
Eine Baumgardner-analoge Reaktion könnte vielleicht erreicht werden, indem man das γ -Proton durch Einführung von Nitrogruppen in den Benzolring acider als das α -Proton machen könnte:



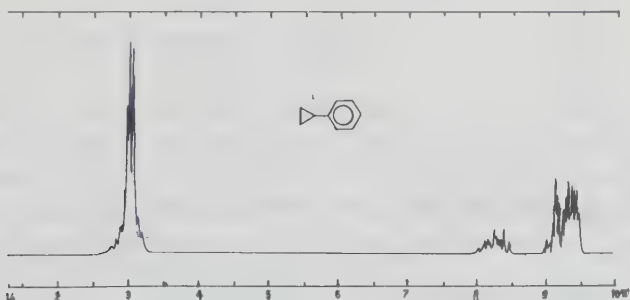
2.7.1.1. Das NMR-Spektrum des Phenylcyclopropan.

Die Integration ergab, daß Phenylprotonen, Methylenprotonen und tertiäre Protonen im Verhältnis 5 : 4 : 1, wie erwartet, vorlagen. Außerdem erschienen die Methylenprotonen bei den erwarteten hohen τ -Werten von $>9\tau$. Daß die Aufspaltung der Methylenprotonen und des tertiären Protons nicht einfach in ein Dublett bzw. Triplet erfolgen würde, war zu erwarten. Die in der Praxis aufgetretene Aufspaltung ist nur roh zu deuten; Kopplungskonstanten können nicht berechnet, nicht einmal abgeschätzt werden. Bei Cyclopropanen können geminale, vicinale und cis-trans-Kopplungen auftreten, wobei $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ ⁹⁰⁾.

90) Dr.H.Günther, Kurze Einführung in die magn.Kernresonanz-Spektroskopie. (ohne Angabe von Verlag, Ort u. Jahrgang) S.41.



Interessanterweise läßt sich beim Multipllett der Methylenprotonen bei ca. 9.2 eine deutliche Zäsur feststellen, die eine Aufteilung von ca. 1:3 ergibt; d.h. daß wiederum im Mittel ein zur Phenylgruppe cis-ständiges Proton nach höheren τ -Werten verschoben wird und unter den trans-ständigen mit verschwindet. Dadurch erklärt sich, daß die Zäsur genau eine umgekehrte Aufteilung wie beim Phenylcyclopropylphosphoniumsalz bewirkt (s. Seite 74), da ja jetzt die Triphenylphosphingruppe durch ein Proton ersetzt ist. Die gegenseitige Behinderung der o-Phenylprotonen und der cis-ständigen Methylenprotonen des Cyclopropanrings bleibt jedoch bestehen.

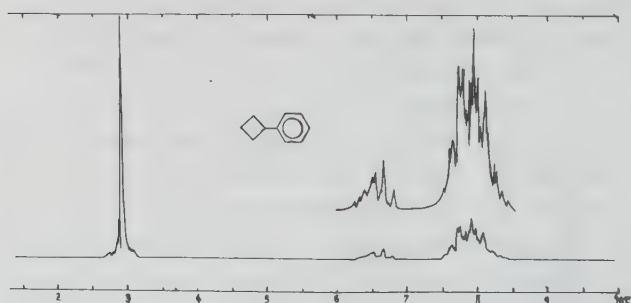


Abbild 2. NMR-Spektrum von Phenylcyclopropan

2.7.2. Das Phenylcyclobutan.

Das in Ausbeuten von 57.2 % entstandene Phenylcyclobutan ging beim Destillieren bei 14 Torr bei 76 - 81° C über.

Gerade für diese Verbindung ist die neue Methode der Verseifung von Phenylcycloalkylphosphoniumsalzen sehr günstig, denn bis jetzt gab es nur eine Methode zu ihrer Darstellung, nämlich durch Erhitzen des Bariumsalzes der 1-Phenylcyclobutan-carbonsäure (-1) in Gegenwart von Natriummethylat unter 40 mm Druck⁹¹⁾. Die Integration des NMR-Spektrums zeigt, daß Phenylprotonen, Methylenprotonen und tertiäre Protonen im erwarteten Verhältnis 5:6:1 vorliegen. Die τ -Werte des Multipletts für das tertiäre Proton liegen zwischen 6.4 τ und 6.9 τ , die τ -Werte des Multipletts der sechs Methylenprotonen zwischen 7.6 τ und 8.3 τ .



Abbild 3. NMR-Spektrum von Phenylcyclobutan.

91) F.H. Case, J. Am. Chem. Soc. 56, 715 (1934).

2.7.3. Das Phenylcyclopentan.

Das in Ausbeuten von 60 % entstandene Phenylcyclopentan ging beim Destillieren bei 14 Torr bei 96 - 100° C über. Die Integration des NMR-Spektrums zeigt, daß Phenylprotonen, Methylenprotonen und tertiäres Proton im erwarteten Verhältnis von 5:8:1 vorliegen. Unsubstituiertes Cyclopentan gibt ein Singulett bei 8.49 τ ⁺). Durch den Phenylsubstituenten sind die Methylenprotonen in ein unregelmäßiges Multiplett aufgespalten, aus dem sich jedoch folgendes herauslesen läßt: die Hälfte der Signale der Methylenprotonen, nämlich die der C2- und C5-Atome des Fünfinges erscheint bei 8.2 τ , während sich die andere Hälfte, nämlich die Methylenprotonen der C3- und C4-Atome um den Wert 8.4 τ häuft. Man sieht also, daß die Phenylgruppe die benachbarten Methylenprotonen soweit beeinflusst, daß ihre τ -Werte nach niedrigeren Feldstärken verschoben werden. Das tertiäre Proton liegt in einem Multiplett im Bereich von 7.0 τ - 7.4 τ .

2.7.4. Das Phenylcyclohexan.

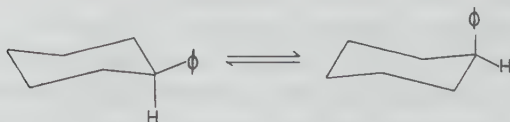
Das in Ausbeuten von 56.3 % entstandene Phenylcyclohexan ging beim Destillieren bei 14 Torr im Bereich von 103 - 107° C über. Die Integration des NMR-Spektrums ergibt, daß Phenylprotonen, Methylenprotonen und tertiäres Proton (auch α -Proton genannt)

⁺) Loc cit. 90) S.27.

im erwarteten Verhältnis von 5:10:1 vorliegen. Beim unsubstituierten Cyclohexan erscheinen die Protonen bei 8.56τ ⁹¹⁾. Beim Phenylcyclohexan sind jedoch die vier Methylenprotonen der C2- und C6-Atome des Sechsrings nach ca. 8.3τ , verschoben, während die restlichen sechs Methylenprotonen bei 8.6τ erscheinen. Sämtliche 10 Methylenprotonen verteilen sich in diesem Bereich in einer Art "Kamelhöckerkurve". Das α -Proton verteilt sich in einem Multiplett im Bereich von 7.4τ - 7.7τ .

Nun soll etwas auf die näheren Feinheiten eingegangen werden. Da die Phenylgruppe elektronegativer als eine Methylengruppe ist, verringert sich die Abschirmung des α -Protons und dieses Proton erscheint bei niedriger Feldstärke. (Aus diesem Grunde werden hauptsächlich die Signale der α -Protonen für die Konformationsanalyse herangezogen⁹²⁾. In den meisten Fällen sind sie soweit von den restlichen Ringprotonen entfernt, daß sie als X-Teil eines Spektrums angesehen werden können⁹³⁾.

Da im Phenylcyclohexan ein Konformationsgleichgewicht zwischen folgenden beiden Sesselformen vorliegt:



92) H. Feltkamp u. N. C. Franklin, Angew. Chem. 77, 820 (1965).

93) I. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein, High Resolution NMR. Mc Graw-Hill, New York (1959).

+1) Loc. cit. 90) S. 27.

Könnte man ein NMR-Spektrum erwarten, dessen X-Teil zwei Signale zeigt, ein schmales bei niedriger Feldstärke für die äquatorialen α -Protonen und ein breites bei höheren Feldstärken für die axialen α -Protonen. Das Flächenverhältnis dieser beiden Signale sollte dem Verhältnis der beiden Konformationen entsprechen. Man erhält aber nur ein Signal, dessen chemische Verschiebung und Breite zwischen den erwarteten Werten liegt. Die Begründung ist einfach:

Der Übergang eines angeregten Kernspins aus dem parallelen in den antiparallelen Zustand und zurück, durch den das Signal im NMR-Spektrum hervorgerufen wird, verläuft relativ langsam. Das Umklappen eines Cyclohexanringes aus der einen in die andere Sesselform bei Raumtemperatur ist dagegen außerordentlich schnell. Während der Kernspin eines α -Protons einen Übergang durchmacht, klappt das Molekül, an dem dieses α -Proton steht, viele Male um. Daher sind alle Eigenschaften des gemessenen Signals Mittelwerte der Eigenschaften der Signale, die ein ausschließlich axiales und ein ausschließlich äquatoriales Proton geben würden.

Die Phenylgruppe beeinflusst allerdings auch die chemische Verschiebung der benachbarten C2- und C6-Atome, was die Kamelhöckerkurve im Verhältnis 2:3 bedingt.

Das Phenylcyclohexan kann ebenso wie das Phenylcyclopentan aus dem entsprechenden Cycloalkanol entweder direkt oder über das entsprechende

Cycloalken durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol dargestellt werden⁹⁴⁾.

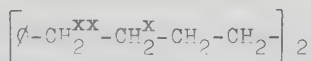
2.7.5. Darstellung von 1.8-Diphenyloctan.

Um die Ergebnisse abzurunden, wurde auch das diquartäre 1.8-Diphenyl-octanylen-(1.8)-bis-triphenylphosphonium-dibromid der Verseifung mit wässrigem Alkali unterworfen. Es wurden ebenfalls 5 g Phosphoniumsalz eingesetzt. Daraus wurden 0.8 g = 57.2 % 1.8-Diphenyloctan rein erhalten. Das Rohprodukt wurde vorher im rotierenden Kugelrohr bei 14 Torr "destilliert". Die Substanz ging zwischen etwa 210 - 220° C als viskoses Öl über, was mit der Literatur übereinstimmt. Das NMR-Spektrum zeigt ein Verhältnis von Phenylprotonen zu Methylenprotonen von 5:8 = 10:16. Wiederum zeigt es sich (s. Seite 84), daß die Protonen von C1 und C8 durch die Phenylgruppe stark nach niedrigeren τ -Werten verschoben sind. Während 12 Methylenprotonen bei 8.7 τ erscheinen, verteilen sich die 4 übrigen in einem unfertigem Triplett von 7.3 - 7.6 τ . (Maximum 7.50 τ , J_{AB} = 7.2 Hz).

Das Singulett besitzt eine stark nach links verbreiterte Basis. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Protonen der C2 und C7-Atome noch von den (formalen) Benzylgruppen soweit beeinflußt

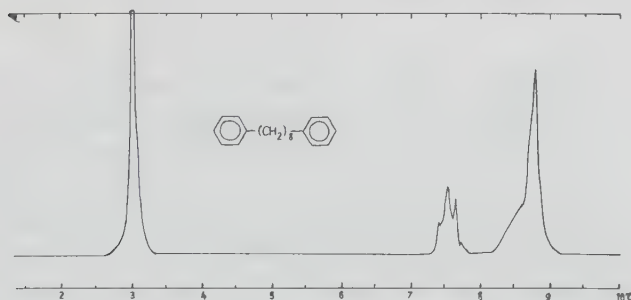
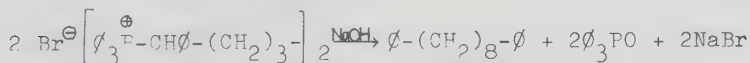
94) Organikum, Autorenkollektiv. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1964, S. 285.

werden, daß die Signale nach niedrigeren τ -Werten verschoben werden. An der Integration läßt sich eine Unterteilung von etwa 1:2 erkennen.



Bisher konnte 1.8-Diphenyloctan nur durch Hydrierung von 1.8-Diphenyloctatrien(-1.3.5) oder 1.8-Diphenyloctatetraen (-1.3.5.7) in Gegenwart von Palladium-Tierkohle bei 15-16° hergestellt werden⁹⁵⁾.

Die Verseifung des Bisphosphoniumsalzes geht formal folgendermaßen vor sich:



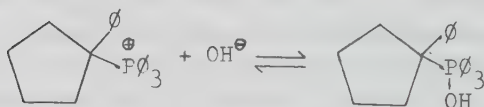
Abbild 4. NMR-Spektrum von 1.8-Diphenyloctan

95) R.Yuhn u.A.Winterstein, Helv.chim.Acta 11, 133 (1928).

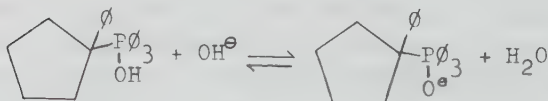
2.7.6. Der Verseifungsmechanismus der Ringsalze.

Ohne Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse scheint folgender, aus drei oder vier Teilschritten bestehender Mechanismus am plausibelsten zu sein: (zur Vereinfachung der Übersicht wird hier als Beispiel das Phenylcyclopentylphosphoniumsalz verwendet)

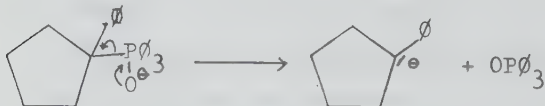
1. Schnelle, reversible Anlagerung des Hydroxidions an das Phosphoratom des quartären Phosphoniumsalzes:



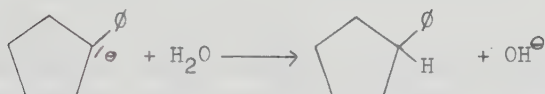
2. Schnelle, reversible Bildung der konjugierten Base des Intermediates, in dem der Phosphor pentavalent vorliegt:



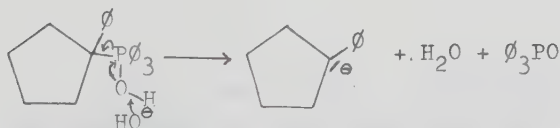
3. Die geschwindigkeitsbestimmende Bildung des Phosphinoxids und des Carbanions:



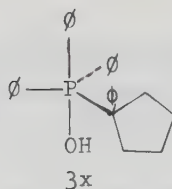
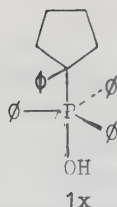
4. Schnelle, irreversible Umsetzung des Carbanions mit Wasser zum Kohlenwasserstoff:



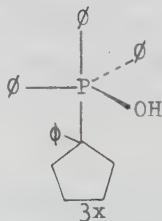
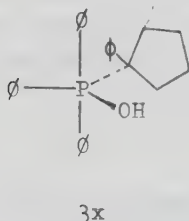
Teilschritt 2. und 3. kann man sich zu einem einzigen zusammengefaßt denken. Ohne daß die konjugierte Base des Intermediats überhaupt erst entsteht, bilden sich in einem Synchronprozeß das Phosphinoxid und das Carbanion. Ausgelöst wird das Ganze durch den Angriff eines zweiten Hydroxidions:



Betrachtet man den ganzen Verseifungsprozeß unter sterischen Gesichtspunkten, wird die Angelegenheit etwas komplizierter: Bei einem Angriff des Hydroxidions auf die Tetraederflächen des Phosphoniumions nehmen nach der Statistik in einem von vier Fällen Hydroxylgruppe und leaving group die axialen Positionen ein, während in drei von vier Fällen die Hydroxylgruppe zwar die axiale Position einnimmt, die leaving group jedoch die radiale Position:



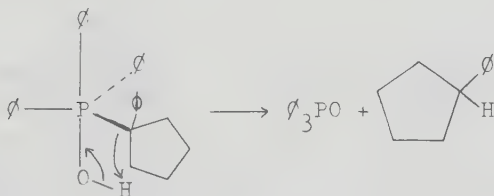
Bei einem Angriff des Hydroxidions auf die Tetraederkanten des Phosphoniumions nehmen laut Statistik im Verhältnis 1:1 die Hydroxylgruppe und leaving group radiale Positionen, im anderen Fall Hydroxylgruppe radiale, leaving group axiale Position ein:



Dies erlaubt einige Kombinationen:

Da bis jetzt alle beobachteten Verseifungen von Phosphoniumsalzen im allgemeinen unter Inversion der Konfiguration des Phosphoratoms verliefen, und einer Kinetik dritter Ordnung gehorchen, so wären in unserem Falle nur in 4 von 10 Fällen Hydroxylgruppe und leaving group in den korrekten Positionen, nämlich beide entweder in den axialen oder radialen Lagen. In 6 von 10 Fällen nehmen Hydroxylgruppe und leaving group die "falschen" Positionen ein und bilden zueinander einen Winkel von 90° . Beide Positionen sind sterisch gleichwertig. Es besteht die geringe Möglichkeit, daß

das Molekül die falschen Positionen ausnützt und unter Retention der Konfiguration am Phosphoratom ohne Basenkatalyse einen Fragmentierungsprozeß durchläuft:



Dies würde bedeuten, daß in 60 % der Fälle eine Kinetik zweiter Ordnung und in 40 % der Fälle eine Kinetik dritter Ordnung stattfinden würde. Das heißt, die Konzentration des Hydroxids würde mit einem gebrochenen Exponenten in die kinetische Gleichung eingehen.

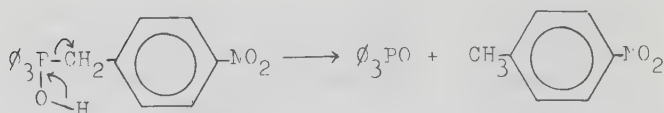
$$RG \sim [\text{Cyclosalz}] [\text{OH}]^n \quad 2 > n > 1 \quad \text{viell. } n \approx 5/3$$

Daß eine Kinetik zweiter Ordnung nicht ganz auszuschließen ist, zeigt das bis jetzt einzige bekannte Beispiel der Verseifung des p-Nitrobenzyltriphenylphosphoniumchlorids, dessen Kinetik nach einem Gesetz zweiter Ordnung abläuft⁹⁶⁾. (Dieses Phosphoniumsalz ist insofern interessant, da dessen Ylid als Spurennachweis für Triphenylphosphin verwendet wird⁹⁷⁾).

96) G. Asknes u. J. Songstad, Acta Chem. Scand. 16, 1426 (1962).

97) H. J. Bestmann u. H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

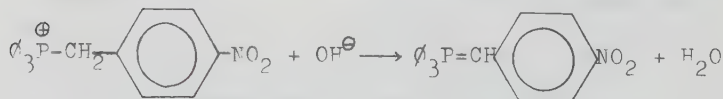
Andererseits kann der von Asknes und Songstad angebotene Mechanismus nicht ohne Widerspruch hingenommen werden, da nach diesem überhaupt kein Ylid entstehen dürfte:



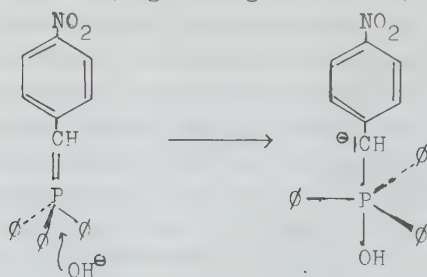
Aber gerade die entstandene Ylidfarbe - die einige Minuten erhalten bleibt - dient ja als Nachweis für Triphenylphosphin.

Hier sei folgende Theorie angeboten:

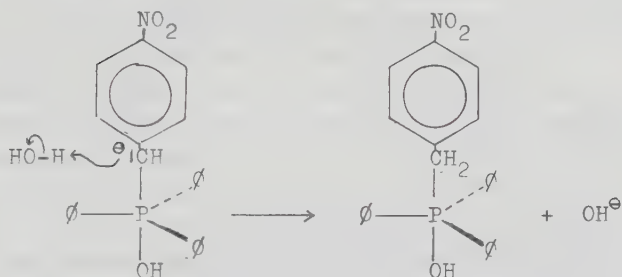
1. Ein Hydroxidion entreißt dem Nitrobenzylphosphoniumsalz ein α -Proton, wodurch das Ylid entsteht.



2. Ein zweites Hydroxidion greift das Ylid "von hinten" an (Begründung s. Seite 52).



3. Ein Wassermolekül liefert das Proton, wodurch das Hydroxidion zurückgeliefert wird. Die Teilschritte 2. und 3. können evtl. auch synchron verlaufen.

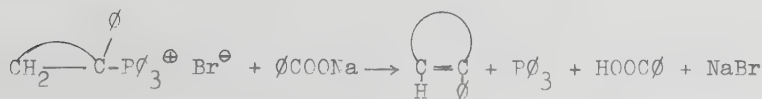


4. Und nun erst verläuft die Selbstfragmentierung ohne Paskenkatalyse nach dem von Asknes und Songstad angegebenen Schema (s.o.). Diese Gleichung gilt also nur für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, womit eine Kinetik 2. Ordnung gewährleistet ist.

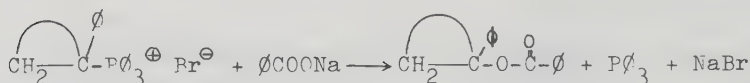
2.8. Pyrolyse der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide mit Natriumbenzoat.

Es sollte versucht werden, die Phenylcycloalkylphosphoniumsalze in Gegenwart von Natriumbenzoat thermisch zu zersetzen. Dabei konnten a priori folgende Reaktionen stattfinden:

1. Bildung von 1-Phenylcycloalkenen:



2. Entstehung von 1-Phenylcycloalkyl-Benzoesäureestern:



3. Es konnte ein Gemisch aus beiden entstehen.

In der Praxis wurde so vorgegangen, daß 10 mMol des jeweiligen Phenylcycloalkylphosphoniumsalzes mit überschüssigem Natriumbenzoat innig vermischt wurde. Die anschließende Pyrolyse wurde im nicht rotierenden Kugelrohr mit angeschlossener Kühlfalle durchgeführt. (Näheres s. experimentellen Teil). Dabei wurden nacheinander die Cyclophosphoniumbromide mit fallender Kohlenstoffzahl thermisch zersetzt, d.h. es wurde mit dem Sechsring begonnen, dann der Fünfring bearbeitet usw.

2.8.1. Pyrolyse von 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid.

5g 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid (10 mMol) wurden innig mit 2g (13.7 mMol) Natriumbenzoat vermischt und bei 215°C/0.2 Torr pyrolysiert. Als Zersetzungsprodukte identifizierte man:

1-Phenylcyclohexen, Benzoesäure und Triphenylphosphin.

Das in der Kühlfalle aufgefangene 1-Phenylcyclohexen wurde im rotierenden Kugelrohr im Wasserstrahlvacuum destilliert; es ging bei etwa $120 - 125^{\circ} \text{C}$ über. Die Ausbeuten waren $0.9 \text{ g} = 57.0 \%$. Das IR-Spektrum zeigte keinerlei Carbonylbanden, also konnte kein Benzoesäure-ester entstanden sein. Das NMR-Spektrum zeigte, wie erwartet ein Verhältnis von Phenylprotonen, Methylenprotonen und olefinischen Protonen von $5:8:1$. Das Proton der endocyclischen Doppelbindung erscheint als Andeutung eines Quintetts mit breiter Basis bei 4.0τ , während die Methylenprotonen sich im Verhältnis $1:1$ um zwei τ -Werte häufen: Die Protonen des C3 und C6-Atoms des Sechsringes erscheinen bei 7.8τ , die des C4 und C5-Atoms bei 8.4τ .

Triphenylphosphin und mitsublimierte Benzoesäure wurden durch Äther/Natriumbicarbonatlösung getrennt. Aus der ätherischen Phase ließ sich das Triphenylphosphin mit Methyljodid ausfällen. Auf diese Weise konnten $2.8 \text{ g} = 69.3 \%$ Methyltriphenylphosphoniumjodid isoliert werden. Aus der wässrigen Phase wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die rohe Benzoesäure ausgefällt. Nach einmaligem Umkristallisieren mit Wasser ließen sich 0.8 g Benzoesäure $\neq 65.5 \%$ isolieren.

2.8.2. Pyrolyse des Phenylcyclopentylphosphoniumbromids.

Auf analoge Art wurden 4.9 g 1-Phenylcyclopentyltriphenylphosphoniumbromid (10 mmol) mit 2 g Natriumbenzoat bei 245° C und 0.2 Torr pyrolysiert. Als Zersetzungsprodukte wurden isoliert:

1-Phenylcyclopenten (0.9 g = 62.5 %), Triphenylphosphin (charakterisiert als Methyltriphenylphosphoniumjodid, 3.0 g = 74.3 %) und Benzoesäure (0.8 g = 65.5 %). Wiederum zeigte das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs keine Carbonylbanden; also konnte auch hier Benzoesäureester entstanden sein. Das in der Kühlfalle aufgefangene 1-Phenylcyclopenten wurde im rotierenden Kugelrohr bei 14 Torr destilliert. Es ging bei etwa 100 - 110° C über. Das NMR-Spektrum ergab ein Verhältnis von Phenylprotonen, Methylenprotonen und Proton der endocyclischen Doppelbindung im erwarteten Verhältnis 5:6:1. Das Proton der endocyclischen Doppelbindung erscheint als angedeutetes Quintett (mit schmälerer Basis als beim Phenylcyclohexen) bei 3.9 τ . Die Signale der Methylenprotonen häufen sich im Verhältnis 2:1 um zwei τ -Werte: Die Protonen des C3 und C5-Atoms des Fünfringes erscheinen bei 7.4 τ , die des C4-Atomes bei 8.0 τ .

2.8.3. Pyrolyse des Phenylcyclobutylphosphonium-bromids.

4.7 g 1-Phenylcyclobutyltriphenylphosphonium-bromid (10 mmol) wurden in Gegenwart von 2 g Natriumbenzoat bei 270° C und 0.2 Torr thermisch zersetzt. Als Pyrolyseprodukte wurden identifiziert: Triphenylphosphin (charakterisiert als Methyltriphenylphosphoniumjodid, 2.6 g = 64.3 %), Benzoessäure (0.7 g = 57.4 %) und 1-Phenylcyclobuten (0.6 g = 46.3 %). Das in der Kühlfalle aufgefangene Phenylcyclobuten wurde nicht mehr destilliert, um eine Valenzisomerisierung (hierüber wird später ausführlich berichtet) zu vermeiden. Durch ein sofort durchgeführtes NMR-Spektrum konnte das Phenylcyclobuten einwandfrei identifiziert werden. Obwohl die Substanz unter Luftabschluß in der Kühltruhe aufbewahrt wurde, verwandelte sie sich innerhalb eines Tages in ein gelbes Gelee. Der Grund hierfür dürfte nicht in der Valenzisomerisierung (und Folgereaktion) zu suchen sein, sondern es ist anzunehmen, daß durch Spuren der mitgerissenen Benzoessäure eine protonenkatalysierte Kopf-Schwanzpolymerisation ausgelöst wird:



usw.

Nun soll etwas näher auf das 1-Phenylcyclobuten eingegangen werden.

Cyclobutene sind bekanntlich thermisch instabile Verbindungen. Die Pyrolyse eines Cyclobutens zu einem Butadien ist eine der einfachsten Valenzisomerisierungen. Es handelt sich dabei normalerweise um eine thermisch irreversible Reaktion, denn infolge des um ca. 11.5 kcal unterschiedlichen Energieniveaus⁹⁸⁾ kann ein Cyclobuten im Gleichgewicht nicht in nachweisbaren Mengen vorliegen.

Seit der ersten Beobachtung eines stereospezifischen Verlaufs durch E. Vogel⁹⁹⁾ ist die Cyclobuten-Pyrolyse von mehreren Gruppen intensiv bearbeitet worden. Die als allgemeine Regel gefundene Konrotation der 3.4-ständigen Substituenten im Verlaufe der Umlagerung fand durch Woodward und Hoffmann¹⁰⁰⁾ eine geniale theoretische Erklärung. Inzwischen konnten die beiden Autoren beweisen, daß dies nur ein kleiner Mosaiksplitter aus dem allgemein gültigen Konzept der "Erhaltung der Orbitalsymmetrie" ist¹⁰¹⁾.

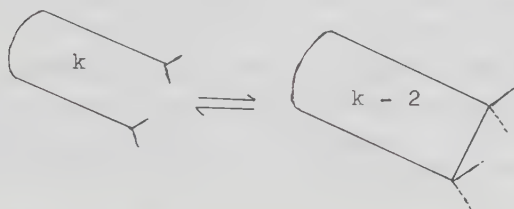
98) K.B.Wiberg u.G.Szeimies, Tetrahedron Letters 1968, 1235.

99) E.Vogel, Angew.Chem. 66, 640 (1954).

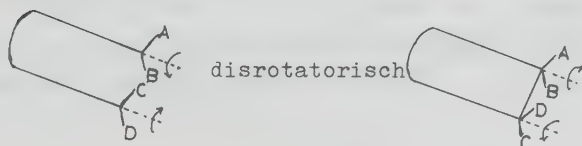
100) R.B.Woodward u.R.Hoffmann, J.Am.chem.Soc. 87, 395, 2046, 2511 und 5132 (1965).

101) R.B.Woodward u.R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1970).

Die konrotatorische Ringöffnung von Cyclobutenen erklärt sich aus der Theorie der electrocyclischen Reaktionen. Als electrocyclisch wird eine Reaktion definiert, bei der sich zwischen den Enden eines linearen Systems mit delokalisierten $k\pi$ -Elektronen eine Einfachbindung ausbildet und die Umkehrung dieses Vorganges:



Bei solchen Reaktionen hängt eine cis-trans-Isomerie an sp^2 -Kohlenstoffatomen im offenkettigen System mit einer cis-trans-Isomerie an sp^3 -Kohlenstoffatomen im cyclischen System zusammen. A priori kann diese Beziehung disrotatorisch oder konrotatorisch sein. Im ersten Fall hat der Übergangszustand eine Symmetrieebene, im zweiten Fall eine zweizählige Achse.





Die Woodward-Hoffmannsche Regel besagt nur, auf den einfachsten Nenner gebracht:

Ob eine elektrocyclische Reaktion konrotatorisch oder disrotatorisch verläuft, läßt sich aus der Anzahl der π -Elektronen der im Reaktionsgleichgewicht vorhandenen Polyene oder Polyenylionen ableiten.

Thermisch erlaubte elektrocyclische Reaktionen von Systemen mit k π -Elektronen verlaufen disrotatorisch, wenn $k = 4q + 2$, und konrotatorisch, wenn $k = 4q + 4$ ($q = 0.1.2....$). Im ersten angeregten Zustand (thermisch verboten) kehren sich die Verhältnisse um.

Die Erklärung ist folgende: Ein Polyen oder Polyenylion mit n C-Atomen besitzt n π -Orbitale. Ist n geradzahlig (Polyen), so sind $n/2$ bindende und $n/2$ antibindende π -Orbitale vorhanden. Ist n ungeradzahlig (Polyenylion), so sind $(n-1)/2$ bindende und antibindende und ein nichtbindendes π -Orbital vorhanden. Im niedrigsten Energiezustand sind bei Polyenen und Polyenylkationen die bindenden, bei Polyenylanionen die bindenden und das nichtbindende π -Orbital besetzt.

Betrachtet man nun im nicht angeregten Zustand die Symmetrieelemente des höchstbesetzten π -Orbitals, so kann man nach Woodward u. Hoffmann entscheiden, ob dis- oder konrotatorische Ringöffnung vorliegt:

Besitzt der höchstbesetzte Zustand eine geradzahlige Anzahl von Knotenflächen (0.2.4....), liegt also eine Symmetrieebene vor, so verläuft in solchen Fällen die Ringöffnung disrotatorisch.

Besitzt dagegen der höchstbesetzte Zustand eine ungeradzahlige Anzahl von Knotenflächen (1.3.5...), liegt also eine zweizählige Drehachse vor, so verläuft die Ringöffnung konrotatorisch.

Daraus folgt:

Hat ein Polyen oder Polyenylium k π -Elektronen (k ist immer geradzahlig, wir betrachten keine Radikale) so besetzt es $k/2$ π -Orbitale. Es besitzt dann eine um eins niedere Anzahl von Knotenflächen, also $k/2 - 1$.

Ist die Zahl der Knotenflächen geradzahlig (Symmetrieebene), so verläuft eine thermisch erlaubte elektrocyclische Reaktion disrotatorisch.

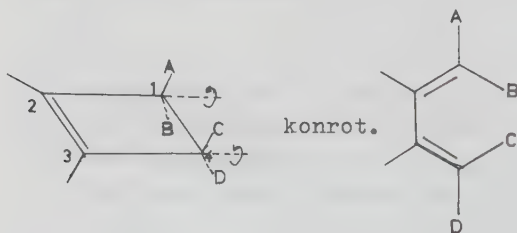
$$\begin{array}{ll} k/2 - 1 = 2q & (q = 0.1.2...) \\ \text{umgewandelt:} & k = 4q + 2 \end{array}$$

Ist die Anzahl der Knotenflächen ungeradzahlig (zweizählige Drehachse), so gilt:

$$\begin{aligned}
 k/2 - 1 &= 2q + 1 \quad (q = 0.1.2\dots) \\
 \text{umgewandelt:} \quad k &= 4q + 4 \quad \text{oder} \\
 k &= 4q \quad (q = 1.2.3\dots) \\
 (k = 0 \text{ ist kein Polyen})
 \end{aligned}$$

Dies ist die Voraussetzung, daß eine thermisch erlaubte electrocyclicche Reaktion konrotatorisch abläuft.

Auf den Spezialfall der Cyclobutene übertragen bedeutet dies Folgendes: Cyclobutene besitzen $k - 2 = 2$ π -Elektronen. Somit ist $k = 4$ ($q = 1$). Also verläuft die thermische Valenzisomerisierung konrotatorisch:

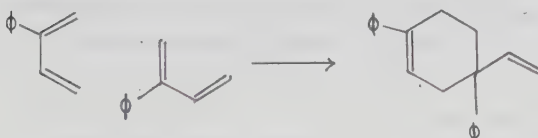


In unserem Falle, da A, B, C und D gleich Wasserstoff sind und nur am Kohlenstoff 2 oder 3 (wohl-gemerkt, nach der Diktion von Woodward-Hoffmann) ein Phenylrest sitzt, ergibt sich, daß sich 1-Phenylcyclobuten leicht in Phenopren valenzisomerisieren läßt. Dies hat E. Vogel bereits 1958 bewiesen¹⁰²⁾.

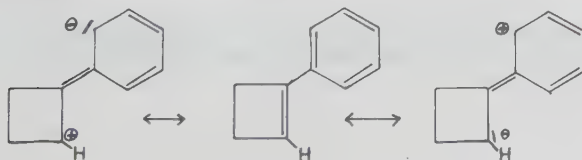
102) E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958).



Phenopren läßt sich übrigens gezielt in einer Auto-Diels-Alder-Reaktion in sein Dimeres 1-Vinyl-1.4-diphenyl-cyclohexen-(3) überführen, wenn man es mit einem Zwanzigstel seiner Gewichtsmenge an Hydrochinon (als Polymerisations- und Oxidationshemmer) auf 160°C erhitzt¹⁰³⁾.



Phenylcyclobuten ist gegenüber aliphatischen 1-substituierten Cyclobutenen thermisch stabiler, weil seine Doppelbindung mit den "Doppelbindungen" des Benzolringes in Konjugation treten kann. In der klassischen Schreibweise kann man u.a. folgenden mesomeren Formen anführen:



103) K.Alder u.J.Haydn, Liebigs Ann.Chem. 570, 201 (1950).

Dies ist wohl auch die Erklärung für den Befund von Hilt und Robert¹⁰⁴⁾, daß bei einer präparativ-gaschromatographischen "Pyrolyse" von 1-Phenylcyclobutyl-acetat-(1) bei 300° C (Retentionszeit 20 Min!) 1-Phenylcyclobuten erhalten wird.

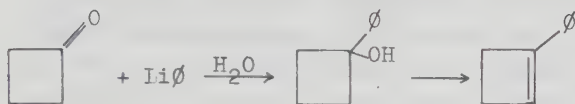


(Hilt und Robert berichteten übrigens auch, daß sich das 1-Phenylcyclobuten, bei ihnen allerdings erst nach einer Woche - trotz Luftabschluß und kühler Lagerung in ein "yellow jelly" verwandelte, ohne der Sache weiter nachzugehen).

Das NMR-Spektrum des Phenylcyclobutens zeigt, daß Phenylproton, Methylenprotonen und das olefinische Proton im erwarteten Verhältnis 5:4:1 vorliegen. Das olefinische Proton erscheint als angedeutetes Triplet (Allylkopplung) mit schmaler Basis bei 3.8 τ , die Methylenprotonen sind deutlich im Verhältnis 1:1 aufgespalten. Die Protonen des C3-Atoms des Vierrings erscheinen bei 7.5 τ , die des C4-Atoms bei 7.3 τ .

104) J.W.Hilt u.D.D.Robert, J.Org.Chem. 27, 3430 (1962).

Die übliche Darstellungsweise des 1-Phenylcyclobutens besteht aus der Behandlung von Cyclobutanon mit Phenyllithium und der Wasserabspaltung aus dem entstandenen Ringalkohol.¹⁰⁵⁾



Analog werden 1-Phenylcyclopenten und -hexen hergestellt; nur verwendet man anstatt Lithiumphenyl Phenylmagnesiumbromid.

Das Dreiringsalz wurde wegen der befürchteten Polymerisation des Kohlenwasserstoffs nicht pyrolysiert. Es wurde jedoch (s.w.u.) nach einer anderen Methode thermisch zersetzt.

2.8.4. Der Mechanismus der Pyrolyse mit Natriumbenzoat.

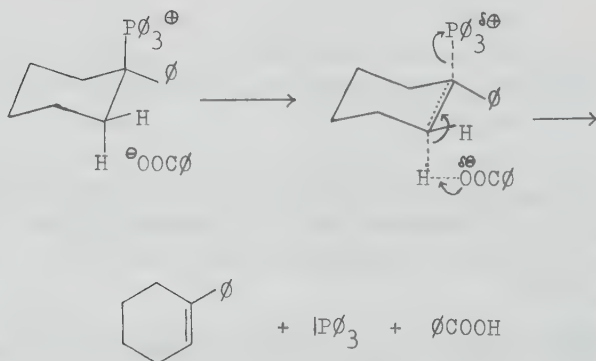
Der Mechanismus der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen mit Natriumbenzoat ist nicht bekannt. Jedoch können zwei plausible Mechanismen zur Diskussion gestellt werden.

105) A.Burger u.R.Bunnet, J.Med.Pharm.Chem. 2, 687 (1960).

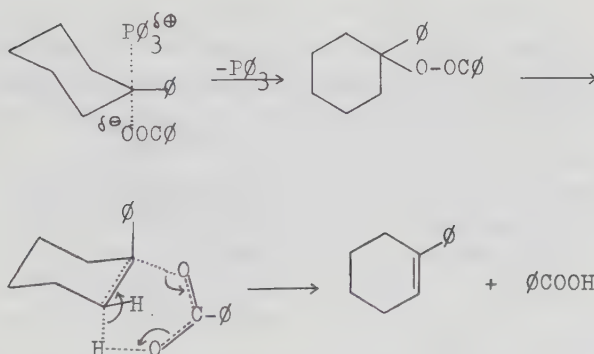
1. Kann die Pyrolyse der Ringsalze mit Natriumbenzoat als eine synchrone β -Transeliminierung nach E2 betrachtet werden. Die Bedingungen dazu sind günstig: Die in die Reaktion einbezogenen Liganden können ohne Schwierigkeiten in die geforderte planare transanti-parallele Anordnung ausgerichtet werden und das Benzoatanion besitzt genügend Basizität, um durch Ablösen des β -Protons die Reaktion auszulösen.

Am besten läßt sich der vorgeschlagene Mechanismus am Beispiel der Sechsringverbindung demonstrieren:

Ist das Molekül in der geforderten Konformation ausgerichtet, lösen sich über einen Übergangszustand synchron ein β -Proton und der Triphenylphosphinrest ab.

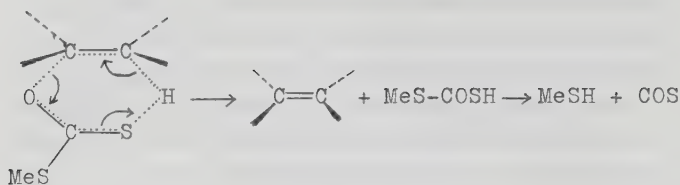


2. Als Alternativmechanismus ist eine Substitutions-Eliminierungsreaktion vorstellbar. Dabei soll die Frage offen bleiben, ob die Substitution des Triphenylphosphinrestes durch das Benzoat-anion nach S_{N1} oder S_{N2} erfolgt. Sicher jedoch ist, daß die sich anschließende Esterpyrolyse unter cis-Eliminierung ablaufen müßte.

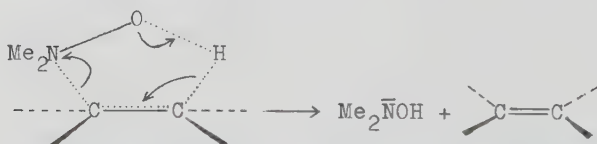


Derartige Mehrzentren-cis-Eliminierungsreaktionen sind seit langem bekannt. So z.B. die Tschugaeff-Reaktion, deren Mechanismus von Stevens und Richmond einleuchtend interpretiert wurde¹⁰⁶⁾.

106) P.G.Stevens u.H.J.Richmond, J.Am.chem.Soc. 63, 3132 (1941).



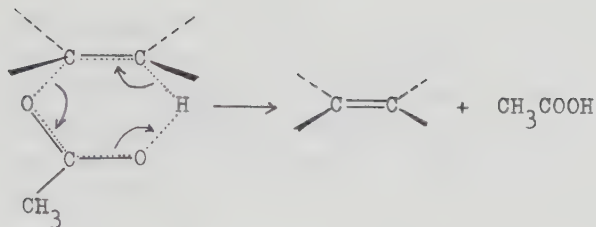
In die gleiche Kategorie fallen (obwohl ein fünf- statt sechsgliedriger Übergangszustand gebildet wird) der Aminoxidabbau nach Cope¹⁰⁷⁾ und der Ylid - (α'.β)-Mechanismus bei der Umsetzung quartärer Ammoniumsalze mit Lithiumphenyl³⁵⁻³⁶⁾.



Ins Auge fällt vor allem die Esterpyrolyse nach Hurd und Blunck¹⁰⁸⁾, nach der ja auch das 1-Phenylcyclobutan hergestellt wurde¹⁰⁴⁾.

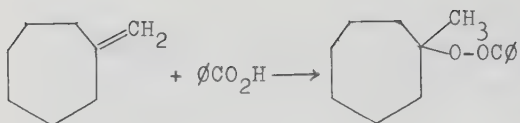
107) A.C.Cope, Organic Reactions (London) Vol. 11, 361 (1960).

108) C.D.Hurd u.F.H.Blunck, J. Am. chem. Soc. 60, 2419 (1938).



So plausibel der Substitutions-Eliminierungs-Mechanismus - gerade in seiner Analogie zu Essigsäureesterpyrolyse - auch auf den ersten Blick erscheint, so sprechen doch einige Argumente gegen ihn:

1. Bevor der Benzoessäureester pyrolysiert wird, muß er erst gebildet werden: Es ist jedoch zweifelhaft, ob das Benzoatanion genügend große Nukleophilität besitzt, um den Triphenylphosphinrest zu verdrängen.
2. Die bekannten Esterpyrolysen finden bei wesentlich höheren Temperaturen statt als die der Phosphoniumsalze.
3. Zeigen sich im IR-Spektrum keinerlei Carbonylbanden, d.h. daß keine, auch noch so geringe Mengen unzersetzten Ester übergegangen sind. Die Spuren von 1-Methyl-cycloheptyl-benzoat-(1), die E. Kranz⁷⁾ bei der Pyrolyse von 1-Methyl-cycloheptyl-triphenylphosphonium-bromid (und nur da!) gefunden hat, lassen sich durch folgende Reaktion interpretieren:



Diese These wird gestützt durch den Befund von Alder und Dortmann¹⁰⁹⁾, die feststellten, daß bei der Isomerisierung von Methylencyclobutan bei Anwesenheit von Acrylsäure als Konkurrenzreaktion zur Diels-Alder-Addition die Bildung von 1-Methylcyclobutanylacrylsäureester-(1) stattfindet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der oben diskutierte Synchron- β -Eliminierungsmechanismus als der wahrscheinlichere angesehen werden kann, d.h., daß vermutlich tatsächlich ein "echter" Hofmann-Abbau stattfindet.

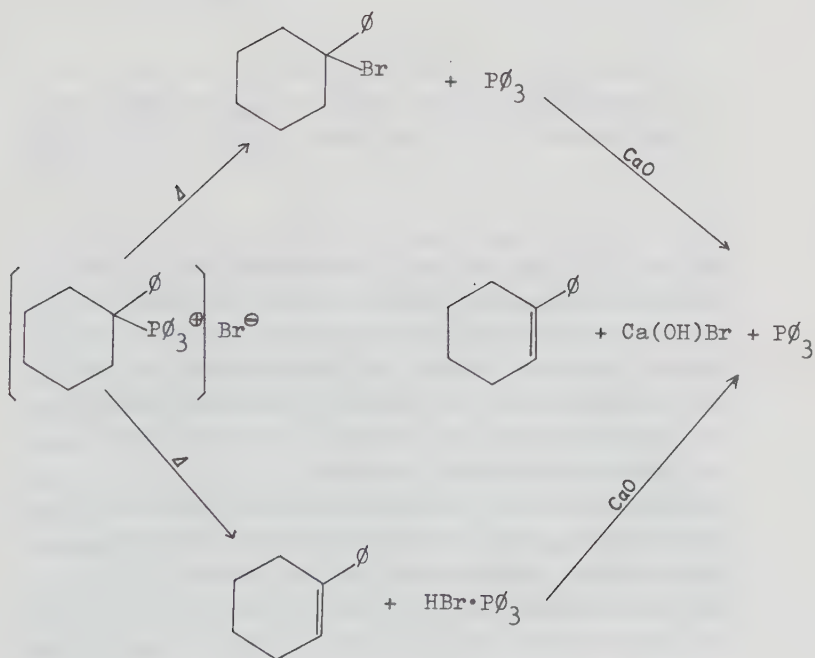
2.9. Pyrolyse der Phenylcycloalkylphosphoniumsalzen mit Vorschaltung von Calciumoxid.

Die Ringsalze wurden auch ohne Hilfsbase thermisch zersetzt. Um zu vermeiden, daß man im Auffanggefäß neben den Cycloolefinen auch Cycloalkylhalogenide erhält, wurde vor das Pyrolysegefäß (noch in der Heizzone) Calciumoxid geschaltet.

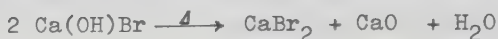
109) K.Alder u.H.A.Dortmann, Chem. Ber. 85, 556 (1952).

Dadurch wird entstandenes Cycloalkylbromid zum Cycloalken umgewandelt; außerdem wird von evtl. entstandenem Triphenylphosphoniumhydrobromid der Bromwasserstoff abgebunden:

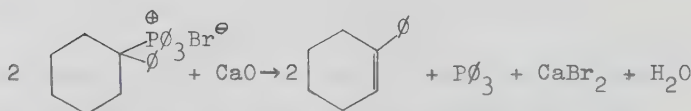
Dies sei am Beispiel des Phenylcyclohexylphosphoniumbromids erläutert:



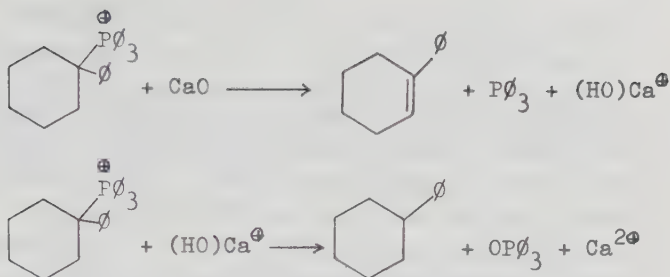
Das intermediär entstandene Calciumhydroxybromid wird unter Wasserbildung zur Hälfte wieder in Calciumoxid zurückgebildet:



Somit erhält man folgende Bruttogleichung:



Theoretisch genügt ein Äquivalent an Calciumoxid für zwei Äquivalente an Phosphoniumsalz. In der Praxis nimmt man aber einen großen Überschuß (man füllt die ganze Kugel mit Calciumoxid, schon um eine möglichst große Reaktionsstrecke zu haben). Man darf das Calciumoxid nicht zusammen mit dem Phosphoniumsalz in das Pyrolysegefäß geben. Der Grund dafür ist folgender:
Zwar würde als Initialreaktion ein Hofmannabbau stattfinden; jedoch würden die sich bildenden Hydroxidionen eine Verseifung bewirken, d. h. man würde etwa je zur Hälfte Cycloalkane und Cycloalkene erhalten:



2.9.1. Pyrolyse des 1-Phenylcyclohexylphosphoniumbromids.

5 g (10 mmol) 1-Phenylcyclohexyltriphenylphosphoniumbromid wurden bei etwa 220° C und 0.2 Torr pyrolysiert. (Versuchsaufbau siehe experimenteller Teil.)

Als Pyrolyseprodukte ließen sich isolieren: 1-Phenylcyclohexen 0.9 g = 57.0 % (die gleichen Ausbeuten wie nach der vorherigen Methode), Triphenylphosphin (isoliert als 2.9 g = 71.7 % Methyltriphenylphosphoniumjodid) und Wasser (die Wassermenge wurde nicht bestimmt). Der Kohlenwasserstoff wurde mit Äther aufgenommen und vom Wasser getrennt. Zur Probe auf Triphenylphosphin wurden zur Ätherphase einige Tropfen Methyljodid zugegeben. Es trat jedoch keine Trübung auf. Nach dem Abziehen des Äthers und des Methyljodids wurde der Kohlenwasserstoff im Kugelrohr bei 14 Torr destilliert. ($K_{p14} = 115 - 125^\circ \text{C}$). Das NMR-Spektrum war identisch mit dem nach der vorher beschriebenen Methode isoliertem 1-Phenylcyclohexen.

2.9.2. Pyrolyse des 1-Phenylcyclopentylphosphoniumbromids.

Auf analoge Weise wurden 4.9 g (10 mMol) 1-Phenylcyclopentyltriphenylphosphoniumbromid bei etwa 250° C und 0.2 Torr pyrolysiert. Als Pyrolyseprodukte bildeten sich Triphenylphosphin (2.9 g Methyltriphenylphosphoniumjodid = 71.7 %), Wasser und 0.8 g Kohlenwasserstoff (Ausbeute 56.6 %), der bei der nachfolgenden Destillation bei 14 Torr übergang und durch das NMR-Spektrum als 1-Phenylcyclopenten identifiziert wurde.

2.9.3. Pyrolyse des 1-Phenylcyclobutylphosphoniumbromids.

Auf analoge Weise wurden bei 270° C und 0.2 Torr 4.7 g (10 mMol) 1-Phenylcyclobutylphosphoniumsalz pyrolysiert. Als Pyrolyse-Produkte wurden isoliert Triphenylphosphin (2.7 g Methyltriphenylphosphoniumjodid = 66.8 %), Wasser, 1-Phenylcyclobuten und Phenopren. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit Äther aufgenommen und, nachdem dieser abgezogen war, im Kugelrohr destilliert. Das sofort aufgenommene NMR-Spektrum war identisch mit dem von 1-Phenylcyclobuten, bis auf zusätzlich Peaks bei 3.7 τ und 4.8 τ im Verhältnis von 1:4. Daraus ließ sich das Verhältnis von Cyclobuten und Phenopren berechnen. Das Phenylcyclobuten liegt zu 92.7 %,

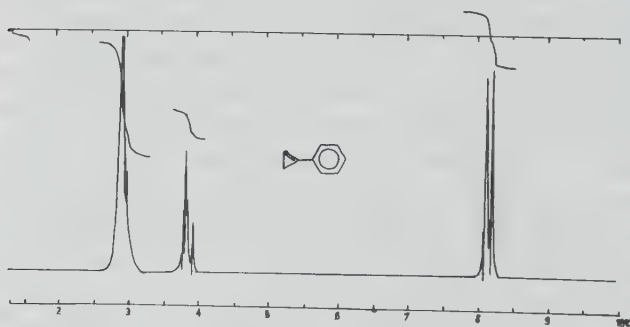
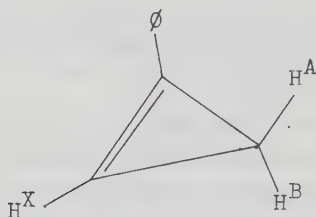
das Phenopren zu 7.3 % vor. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen war insgesamt 0.7 g = 53.8 %. Das Produkt verharzte wiederum in der Kühltruhe innerhalb von zwei Tagen unter Luftabschluß zu einem gelben Gelee.

2.9.4. Pyrolyse des 1-Phenylcyclopropylphosphoniumbromids.

Diesmal mußte die Pyrolysetemperatur auf 320° C erhöht werden. Es wurden 4.6 g (10 mmol) 1-Phenylcyclopropyltriphenylphosphoniumbromid bei 0.2 Torr pyrolysiert. Die Ausbeute an Triphenylphosphin ließ sich mit 56.8 % (2.3 g Methyltriphenylphosphoniumjodid) bestimmen. Der in der Kühlfalle aufgefangene Kohlenwasserstoff wurde nicht ausgeäthert und destilliert, sondern vom Wasser durch Ausfrieren in der Kühltruhe vom Kohlenwasserstoff abgetrennt. Auf diese Weise konnte man 0.4 g = 34.5 % an Substanz erhalten. Durch das sofort aufgenommene NMR-Spektrum ließ sie sich als das bis jetzt noch unbekannte 1-Phenylcyclopropen identifizieren. Die Integration ergab ein Verhältnis von Phenylprotonen zu Methylenprotonen zu olefinischem Proton von 5:2:1, wie gefordert.

Das NMR-Spektrum läßt sich als ein beinahe zum AX-Typ degenerierter ABX-Typ deuten:

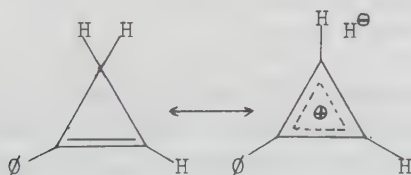
Eine vicinale Kopplung wird durch eine schwache geminale Kopplung überlagert. Die geminale Kopplung zeigt sich nur beim α -Proton (X-Teil), während, die Methylenprotonen nur zum Dublett aufgespalten sind, so daß man sie praktisch als A-Teil betrachten kann.



Abbild 5. NMR-Spektrum von Phenylcyclopropen -1

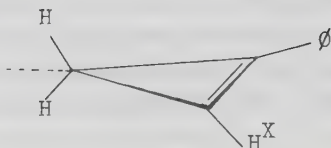
Die Phenylprotonen erscheinen bei 2.90τ , während sich das α -Proton in das für ABX-Spektren typische verzerrte Quartett aufspaltet. Sein Maximum liegt bei 3.78τ . Die Methylenprotonen erscheinen als Dublett bei 8.17τ mit einer Kopplungskonstante $J_{AX} \approx J_{BX}$ von etwa 5.3 Hz.

Warum die beiden Methylenprotonen schwach miteinander koppeln, also ungleichwertig sind, ist auf den ersten Blick nicht einzusehen. Jedoch läßt sich auch hier eine befriedigende Deutung finden: Man kann annehmen, daß das 1-Phenylcyclopropen in folgendem Mesomeriegleichgewicht vorliegt:



wobei der ionischen Form natürlich nur ein winziger Anteil zukommt. Jedoch genügt dies, um im Mittel einem Proton etwas p-Charakter und dem anderen etwas sp^2 -Charakter in der CH-Bindung zuzurechnen.

Dadurch betrachtet das NMR-Gerät die beiden Protonen nicht mehr als gleichwertig.



Andererseits läßt sich die Tatsache, warum $J_{AX} \approx J_{BX}$ ist, damit begründen, daß H^A und H^B , obwohl sie zur Ringebene einen verschiedenen CH-Winkel besitzen, gegenüber H^X einen ähnlichen Diederwinkel von ca. 80° einnehmen. (Der Diederwinkel ist die Projektion der Bindungsrichtung zweier vicinaler CH-Bindungen auf eine Ebene senkrecht zur C-C-Bindungsrichtung der beiden benachbarten C-Atome).

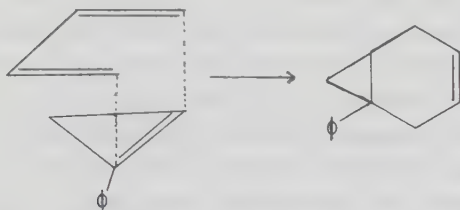
Die Karplus-Conroy-Kurve¹¹⁰⁾ durchläuft hier ein Minimum, d.h. die Kopplungskonstanten nähern sich dem Wert Null, wenn man einige andere Größen, wie die HCC-Valenzwinkel, die C-C-Bindungslängen und die Substituenten am HCCH-Fragment außer acht läßt. Von Interesse dürfte sein, daß 1-Phenylcyclopropen eine der wenigen Verbindungen ist, bei denen sich die σ - und π -Bindungen nicht längs der gesamten C-C-Achse koaxial überlappen, da die σ -Bindung teilweise um die π -Bindung herum verläuft.

Das 1-Phenylcyclopropen verwandelt sich, ähnlich wie das Cyclobuten, trotz Aufbewahrung unter Luftabschluß nach einem Tag in eine zähe Schmiere.

110) M.Karplus, J. Am. chem. Soc. 85, 2870 (1963).

Auch vorherige Destillation nützt nichts. (Der Siedepunkt liegt bei Normaldruck bei 150 - 160° C. Ohne Gewähr, da nur mit rotierendem Kugelrohr destilliert wurde.

1-Phenylcyclopropen läßt sich möglicherweise als dienophile Komponente für eine Diels-Alder-Reaktion verwenden:



Das entstandene Produkt wäre ein Derivat des Norcarens. Nach der Notation von Woodward und Hoffmann¹⁰¹⁾ ist eine Diels-Alder-Reaktion als eine $[\pi 2_s + \pi 4_s]$ -Cycloaddition aufzufassen. Wenngleich für viele Fälle diese Reaktion ein diradikaler Mechanismus vorgeschlagen worden ist¹¹¹⁾, läßt sich die überwiegende Mehrzahl der experimentellen Fakten nur mit einem Synchronmechanismus in Einklang bringen¹¹²⁾.

111) S.W.Benson, J.chem.Physics 46,4920 (1967).

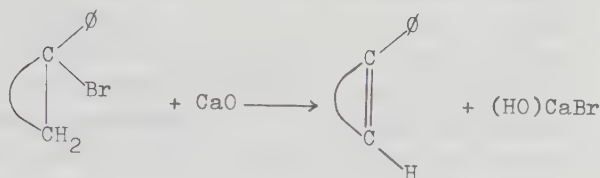
112) R.B.Woodward u.T.J.Katz, Tetrahedron 5,70 (1959).

2.9.5. Der Mechanismus der Bromwasserstoffabspaltung mit Calciumoxid.

Wie schon weiter oben berichtet, kann bei der Pyrolyse von Phosphoniumsalzen neben dem Olefin entstandene Halogenkohlenwasserstoff durch Reaktion mit Calciumoxid ebenfalls in das Olefin übergeführt werden. Diese Reaktion ist jedoch wesentlich komplexer und komplizierter, als auf den ersten Blick anzunehmen ist. Hier soll nun untersucht werden, welche Möglichkeiten für die einzelnen Reaktionsschritte einen gewissen Grad an Plausibilität besitzen. Doch sollen zuvor einige Faktoren angegeben werden, die in den weiter unten angeführten, stark idealisierten Mechanismen nicht berücksichtigt sind:

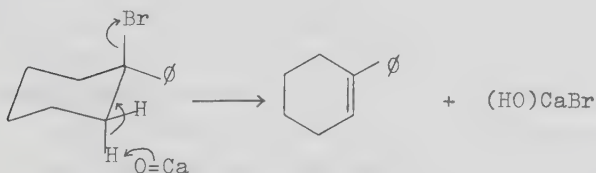
1. Unter den Pyrolysebedingungen bleibt das Calciumoxid immer noch ein Feststoff (Smp. $>2500^{\circ}\text{C}$), während der Halogenkohlenwasserstoff im gasförmigen Aggregatzustand vorliegt. Der Vorgang der Halogenwasserstoffabspaltung gehört also eigentlich schon in den Bereich der Chemisorption, für die andere Gesetze als bei normalen chemischen Reaktionen gelten.
2. Das Calciumoxid ist eine ionogene Verbindung. Die in den Mechanismen angeführten kovalenten Bindungen sind ein stark idealisiertes Bild der Wirklichkeit.

Die erste Stufe der Bromwasserstoffabspaltung läßt sich durch folgende Bruttoformel definieren:



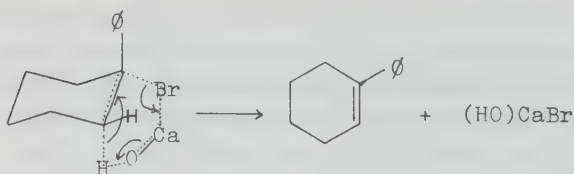
Hierzu lassen sich zwei Mechanismen vorschlagen, die beide einen gewissen Grad an Wahrscheinlichkeit besitzen:

1. Der Vorgang läuft als basenkatalysierte Transeliminierung ab, bei der synchron ein Proton und ein Bromidion abgespalten werden. (Das O^{2-} kann als "harte" Base betrachtet werden¹¹³).



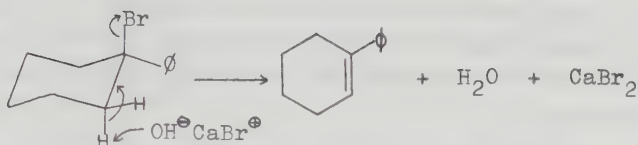
113) R.G.Pearson, J. Am. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

2. Das Halogenkohlenwasserstoffmolekül wird zunächst von einem Molekül Calciumoxid rein physikalisch absorbiert. Dabei paßt sich das Halogenwasserstoffmolekül so an das Calciumoxidmolekül an, daß sich ein ringförmiger fünfgliedriger Übergangszustand ausbildet. Auch hier würde in einem Synchronprozeß, allerdings durch eine cis-Eliminierung, ein Proton und ein Halogenidion abgespalten werden. Obwohl cis-Eliminierungen die Ausnahmen statt die Regel sind, darf in diesem Fall diesem Mechanismus ein gewisses Maß an Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden, weil hier die Bindungswinkel der HO-Ca-Br-Gruppierung ideal vorgebildet sind, was im Falle der trans-Eliminierung nicht der Fall ist.

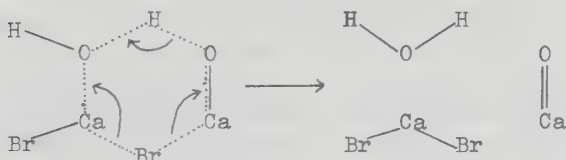


Für die weitere Reaktion des Calciumhydroxylobromid stehen wiederum zwei Reaktionswege offen:

1. Entweder bewirkt das Calciumhydroxylobromid durch seine Hydroxylgruppe eine trans-Eliminierung:



2. Oder zwei nebeneinanderliegende Calciumhydroxybromidmoleküle bewirken eine Wasserabspaltung nach folgendem, stark idealisiertem Schema:



Das Wassermolekül wird reversibel an das Calciumoxidmolekül addiert:



Allerdings wird bei den herrschenden Reaktions-temperaturen und durch Abdestillieren des Wassers das Gleichgewicht laufend auf die Seite der Wasserabspaltung verschoben.

2.10. Pyrolyse mit Natriumformiat.

Da die Ameisensäure in der Reihe der Fettsäuren eine Ausnahmestellung einnimmt, sollte dies bei

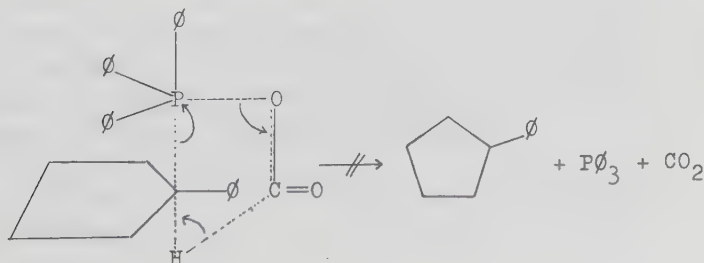
der Pyrolyse mit Phosphoniumsalzen ausgenutzt werden. Es bestand die Möglichkeit, daß der Triphenylphosphinrest nucleophil durch ein aus dem Formation entstandenes Hydridion ersetzt werden konnte.



Als Testsubstanz wurde 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid eingesetzt. Davon wurden 4.9 g (10 mMol) mit 1 g (14.7 mMol) getrocknetem Natriumformiat innig vermischt und bei Normaldruck und rund $250^\circ C$ pyrolysiert. Bei den Pyrolyseprodukten machte sich die Ameisensäure bereits durch ihren stechenden Geruch bemerkbar. Nach Entsäuern mit wässriger Sodalösung wurden der Kohlenwasserstoff und das Triphenylphosphin in Äther aufgenommen. Nach dem Ausfällen des Triphenylphosphins mit Methyljodid (2.6 g Methyltriphenylphosphoniumjodid = 63.4 %) wurde der Kohlenwasserstoff isoliert. Er entpuppte sich, wie nach dem Auftreten von Ameisensäure nicht anders zu erwarten war, als 1-Phenylcyclopenten. Die Ausbeuten waren 0.8 g = 56.6 %. Damit zeigte sich, daß das Formation analog wie das Benzoation reagierte und einen Hofmannabbau auslöste.

Eine nachträgliche sterische Betrachtung zeigte, warum die gewünschte Reaktion nicht eintreten konnte. Dem Formiatanion werden zu viele Bedingungen auferlegt, die es nicht einhalten kann:

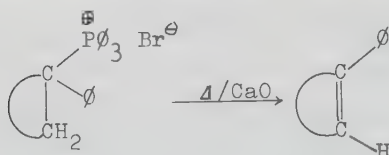
1. Es soll mit dem Phosphor eine kovalente Bindung eingehen, damit ein Intermediat entsteht, in dem der Phosphor pentavalent ist.
2. Soll der Formiatrest in dem Intermediat eine radiale Position einnehmen, was der Regel widerspricht, daß der elektronegativste Ligand eine axiale Position besetzt, (jedoch siehe S. 52).
3. Soll im Übergangszustand das potentielle Hydridion unterhalb der Ebene des Phenylcyclopentanringes stehen, während das Phosphoratom oberhalb derselben seine Position einnehmen soll. Selbst wenn die drei radialen Liganden des Phosphors auf Lücke zu der $(-\text{CH}_2)_2\text{C}-\phi$ Gruppierung stehen, ist es unmöglich, die Hydridgruppe unter die Ringebene hindurchzuschieben.



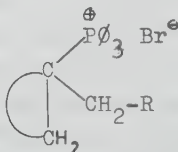
Damit ist einzusehen, daß die gewünschte Reaktion wirklich nicht stattfinden konnte.

3. Pyrolyse von Cyclophosphoniumsalzen der aliphatischen Reihe.

Bei der Pyrolyse von Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromiden konnten einheitliche Cycloolefine erhalten werden.

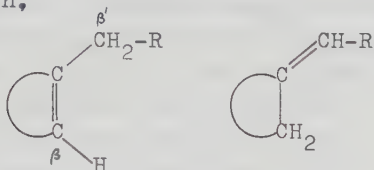


Nun war zu untersuchen, wie weit dies bei Alkylcycloalkylphosphoniumsalzen folgenden Typs zutraf:



wobei R = Methyl, Äthyl u. Propyl usw. sein soll.

A priori konnten zwei Primärprodukte erwartet werden,



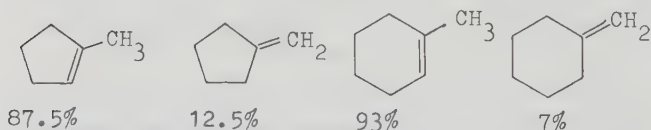
wovon das eine als das Hofmann- und das andere als das Saytzeffprodukt zu betrachten ist.

Nach der Definition ist das Hofmannprodukt dasjenige, bei dem in der Elimination das β -C-Atom einbezogen wurde, das die geringste Anzahl von β' -Alkylsubstituenten, das heißt, die meisten β -H-Atome trägt (Hofmannregel³¹⁾). Beim Saytzeffprodukt liegen die Verhältnisse genau umgekehrt, d.h. dasjenige Olefin entsteht, das die Doppelbindung am wasserstoffärmsten β -C-Atom besitzt (Saytzeffregel¹¹⁴⁾).

Nach diesen Regeln lassen sich beide Olefine nicht zuordnen. Betrachtet man jedoch beide Grundkörper ($R=H$), dann ist das Olefin mit der endocyclischen Doppelbindung das Saytzeffprodukt und das mit der exocyclischen Doppelbindung das Hofmannprodukt. Somit kann für die Homologen eine rein formale Zuordnung getroffen werden.

114) A. Saytzeff, Liebigs Ann. Chem. 179, 269 (1875)

Nun soll theoretisch untersucht werden, welche Produkte bevorzugt zu erwarten sind. Für $R = H$ sind die Daten bekannt⁷⁾.



Dies ist insofern interessant, weil es der Brown-schen Regel¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾ widerspricht, wonach die Hofmanneliminierung durch voluminöse austretende Gruppen begünstigt wird. Allerdings sind schon andere Ausnahmen dieser Regel bekannt¹¹⁷⁾.

Wie bereits weiter oben berichtet, wurde in dieser Arbeit die Entstehung von Olefin bei der Pyrolyse von Phosponiumsalzen ohne Hilfsbase so gedeutet, daß dies durch eine dem Hofmannabbau analoge Reaktion nach E2 geschieht. Dabei muß offen bleiben, ob das Bromidion oder Triphenylphosphin als deprotonisierende Base wirkt. (siehe Seite 37).

115) H.C.Brown u.J.Martini J.Am.chem.Soc. 78, 2203 (1956).

116) H.C.Brown, J.chem.Soc (London) 1956, 1248.

117) W.H.Saunders jr., S.R.Fahrenholz u.J.P.Lowe, Tetrahedron Letters 18, 1 (1960).

Nun muß aber berücksichtigt werden, daß eine zunehmende Verzweigung am α -C-Atom des Phosphoniumsalzes reaktionsbeschleunigend nach E2 und E1 wirkt¹¹⁸⁾. Da bei den in dieser Arbeit verwendeten Phosphoniumsalzen bereits ein tertiäres α -C-Atom vorliegt, darf ein rein synchron ablaufender E2-Mechanismus wohl ausgeschlossen werden. Da jedoch die These des Synchronmechanismus nach E2 ins Wanken geraten ist, vereinfacht dies die späteren Betrachtungen.

1956 veröffentlichten Cram, Greene und DePuy¹¹⁹⁾ Experimente, die eine Revision des reinen Synchronmechanismus notwendig machten. Danach können im Ausmaß der Lösung der CH- und der CX-Bindung und der Schließung der olefinischen Doppelbindung im Übergangszustand graduelle Unterschiede auftreten. In der Folge sahen sich auch andere Autoren durch experimentelle Ergebnisse zur Annahme veranlaßt, daß beim E2-Mechanismus die Teilschritte des Reaktionsgeschehens wohl zeitlich aufeinander abgestimmt ("concerted") sind, deshalb aber nicht vollkommen synchron verlaufen müssen¹²⁰⁾¹²¹⁾.

Geht man von der Annahme aus, daß bei binuklearen β -Eliminierungen das relative Ausmaß der CX- und CH-Bindungslösung im Übergangszustand verschieden ist, so gibt es zwei Extremfälle¹²²⁾.

118) M.L.Dhar, E.D.Hughes u.C.K.Ingold, J.Chem.Soc. (London 1948, 2058, 2065.

119) D.J.Cram, F.D.Greene u.C.H.DePuy, J.Am.chem.Soc. 78, 790 (1956).

120) V.J.Shiner jr. u.M.L.Smith, J.Am.chem.Soc. 80, 4095 (1958).

In dem einen Fall, der dem Übergangszustand des ersten Schritts der E1-Reaktion nahekommmt, ist die Lösung der CX-Bindung schon weit fortgeschritten, während die CH-Bindung kaum angetastet ist. Der Doppelbindungsgrad ist noch gering, und das α -C-Atom trägt eine beträchtliche positive Ladung. Die in stöchiometrischer Menge anwesende Base B hat in erst geringem Maß Bindungsbeziehung zum β -Wasserstoffatom aufgenommen. Man nennt dies den E1-ähnlichen Übergangszustand.

Im anderen Extremfall hat die Base die CH-Bindung weitgehend gesprengt, während die CX-Bindung fast unverändert ist. Die Doppelbindung ist erst schwach ausgebildet und das β -C-Atom ist negativ geladen. Dieser Bindungstyp ist mit dem Übergangszustand der ersten Stufe des Carbanionmechanismus verwandt.

Zwischen diesen beiden Extremen liegt in kontinuierlichem Übergang eine unendliche Zahl von Möglichkeiten. In der Mitte der Skala ist die Lösung der CX- und CH-Bindung gleich weit fortgeschritten, ein hoher Doppelbindungsgrad ist hier im Übergangszustand möglich. Dies ist der klassische Zustand des E2-Synchronmechanismus.

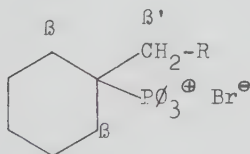
121) E.D.Hughes u. J.C.Maynard, J. Am. chem. Soc. 82, 2532 (1960).

122) J.F.Bunnet, Angew. Chem. 74, 731 (1962).

Da das Folgende einleuchtender über E2 zu erklären ist, soll so getan werden, als ob die Olefinbildung aus der Pyrolyse von am α -C-Atom verzweigten Phosphoniumsalzen über einen (wenn auch vielleicht E1-ähnlichen) E2-Mechanismus verläuft. Darauf aufbauend kann anschließend noch einigermaßen plausibel das Ganze auch über E1 abgehandelt werden.

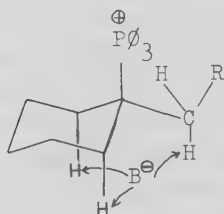
Als Beispiel soll ein Cyclohexanderivat (wegen seiner günstigen Konformationsmöglichkeiten) verwendet werden. Jedoch können die gewonnenen Ergebnisse auch auf die Cyclopentan- und mit Einschränkung auf die Primärprodukte der Cyclobutanderivate angewendet werden.

Betrachtet man die Eliminierung bei der Pyrolyse eines Phosphoniumsalzes vom Typ



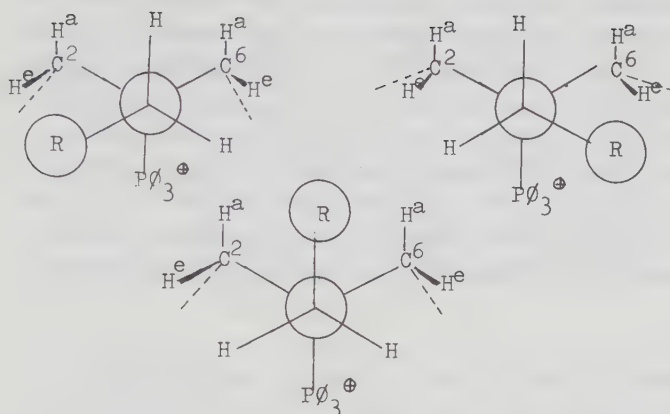
nach E2 nur unter rein statistischen Gesichtspunkten ohne Berücksichtigung anderer Effekte so ergibt sich Folgendes:

Läßt man eine Base (Triphenylphosphin oder Bromidion) das Phosphoniumkation angreifen, so hat sie drei günstige Wasserstoffatome zur Auswahl, nämlich je eines in axialer Lage am C² - und C⁶ -Atom des Sechsrings und eines am β'-Atom des aliphatischen Restes:



(Es wurde bewußt auf eine Newmanprojektion verzichtet, da nach obiger Zeichnung die sterischen Verhältnisse wiedergegeben werden können.)

Danach sollte nach rein statistischen Gesichtspunkten das Saytzeffprodukt zu 66.7 % und das Hofmannprodukt zu 33.3 % entstehen. Wie sich gleich zeigen wird, ist diese Annahme falsch. Es wurde nämlich nicht berücksichtigt, daß die -CH₂-R-Gruppierung drei Konformationsmöglichkeiten besitzt. Zeichnet man jetzt die Newmanprojektionen dieser drei Möglichkeiten, so lassen sich neue wertvolle Erkenntnisse gewinnen:

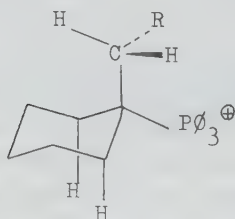


1. Die mittlere Konformation zeigt den Triphenylphosphinrest und den Rest R in transanti-paralleler Lage. Somit kann keine Eliminierung stattfinden. Dadurch sinkt die theoretische Ausbeute an dem Hofmannprodukt auf 22.2 %.
2. Die beiden anderen Konformationen zeigen den Rest R und die Triphenylphosphingruppe in der ungünstigen skew-Formation, d.h. es tritt zwischen diesen beiden (voluminösen) Gruppen eine skew-Wechselwirkung auf, die den Ablauf der Eliminierung stark behindert. (Die skew-Wechselwirkung ist eine sterische Wechselwirkung zwischen zwei vicinalen Gruppen, die räumlich so angeordnet sind, daß die Projektion ihrer Bindungsrichtungen auf eine Ebene senkrecht zur Bindung der beiden benachbarten Stamm-atome einen Winkel von 60° ergibt.¹²²⁾)

Außerdem zeigt eine Modellbetrachtung (mit Framework Molecular Models), daß sich bei skew-Formation zusätzlich noch der Rest R und die äquatorialen H-Atome vom C2- und C6-Atom des Cyclohexanringes (bereits für $R = CH_3$) gegenseitig stark behindern, so daß auch hier von einer Art skew-Wechselwirkung gesprochen werden kann.

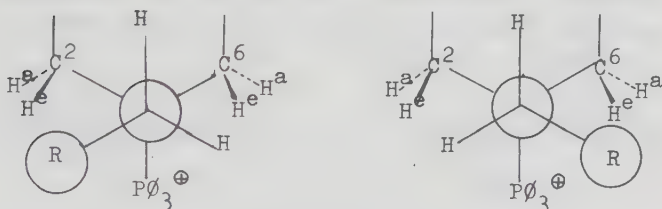
Damit zeigt sich, daß die Chancen, ein Hofmannprodukt zu erhalten, noch weiter gesunken sind.

Bisher wurde bei obiger Betrachtung stillschweigend angenommen, daß der Triphenylphosphinrest am C1-Atom des Sechsrings die axiale Position einnimmt. Dies ist jedoch keineswegs selbstverständlich, denn voluminöse Gruppen halten sich bevorzugt in der äquatorialen Lage auf. Berücksichtigt man dieses, so werden auf den ersten Blick die oben gewonnenen Erkenntnisse auf den Kopf gestellt. Es sollte nur das Hofmannprodukt zu erwarten sein:



Wiederum zeigt aber eine Modellbetrachtung, daß die oben angegebenen Newmanprojektionen im wesentlichen auch für die äquatoriale Lage der Triphenylphosphingruppe ihre Gültigkeit besitzen.

Bei skew-Formation behindern sich hier ebenfalls der Rest R und die äquatorialen H-Atome von C2 und C6 des Sechsrings. Nur die Lage der axialen H-Atome von C2 und C6 sind etwas anders, wie an folgenden Formelbildern angedeutet werden soll.



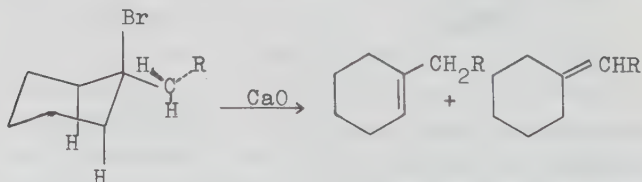
Außerdem verhindert auch hier die skew-Wechselwirkung die transantiparallele Einstellung von abzuspaltendem Proton und Triphenylphosphin, wodurch die trans-Eliminierung nach E2 weitgehend gestört ist.

Die für die β -Eliminierung unwichtige staggered-Formation ist nur insofern bemerkenswert, weil sich hier der Rest R und die axialen H-Atome von C3 und C5 des Sechsrings sterisch stark behindern.

Andererseits darf angenommen werden, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen (250°C) eine sehr große Umklappgeschwindigkeit des Cyclohexanringes vorliegt, wodurch im Mittel genügend Moleküle vorhanden sind, in denen die Triphenylgruppe die axiale Lage einnimmt.

Das bedeutet, daß die angreifende Base bei äquatorialer Lage des Triphenylphosphinrestes durch die hohe Aktivierungsenergie daran gehindert wird, mit dem Proton des β' -C-Atoms des aliphatischen Restes in Reaktion zu treten. Sie ist vielmehr gezwungen, abzuwarten, bis der Sechsring wieder umklappt. Dadurch treten die oben angegebenen Regeln wieder in Kraft.

Ähnliche Überlegungen gelten für folgende Reaktion:



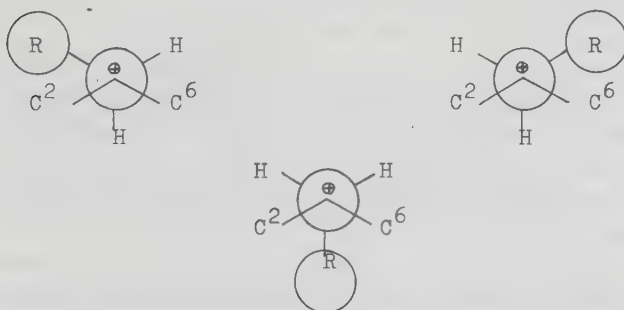
Vereinfachend wirkt, daß die Bromgruppe als der kleinere Rest von vornherein bevorzugt die axiale Lage am Cyclohexanring einnimmt.

Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob der Bromkohlenwasserstoff über eine $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entstanden ist; denn das bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion auftretende Carboniumion besitzt eine solche relative Stabilität, daß keine Hydridwanderung - und somit kein isomerer Bromkohlenwasserstoff - auftritt.

Sollte jedoch bei der Pyrolyse von 1-Alkylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromiden im ersten Reaktionsschritt die Triphenylphosphingruppe abgespalten werden und über das Carboniumion die Abspaltung eines Protons erfolgen, so ist a priori schwer zu entscheiden, welches Olefin zu erwarten sein wird. (Die in Konkurrenz auftretende S_N1 -Reaktion darf dabei außer acht gelassen werden.)

Auch hier bringt eine Konformationsanalyse wertvolle Aufschlüsse.

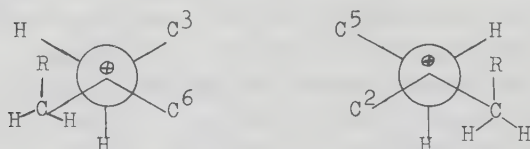
Für die Betrachtung genügen zunächst drei Konformationen:



Wie die Modellbetrachtung zeigt, darf die mittlere Konformation als die günstigste für das Carboniumion angesehen werden. Bei den beiden anderen Konformeren behindern sich wiederum der Rest R und die äquatorialen H-Atome von C2 und C6 des Sechsrings. Dadurch nimmt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Proton vom B'-C-Atom der aliphatischen Gruppe gelöst wird, stark ab.

Zeichnet man die Newmanprojektion des Carboniumions in anderer Lage, so sieht man, daß die Ab-

lösung eines Protons aus axialer Position der C2- und C6-Atome des Sechsrings ohne Schwierigkeiten erfolgen kann:



Außerdem darf nicht übersehen werden, daß bei einem Carboniumion dasjenige Proton abgespalten wird, das die Bildung des stabilsten Olefins bewirkt. Da Cycloolefine mit exocyclischer Doppelbindung thermodynamisch instabiler als diejenigen mit endocyclischer Doppelbindung sind, bewirkt diese Tatsache eine weitere Verschiebung zugunsten des Saytzeffproduktes.

Die gleichen Betrachtungen gelten für eine Eliminierung der entsprechenden Bromkohlenwasserstoffe nach E1, da hier das gleiche Carboniumion als Zwischenstufe gebildet wird.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß über einen E1-Mechanismus noch weit bevorzugter das Saytzeffprodukt erhalten werden sollte, als bei einem E2-mechanismus.

Beim Grundkörper ($R = H$) treten keine skew-Wechselwirkungen auf. Dadurch vereinfachen sich die Gesetzmäßigkeiten. Es können folgende Aussagen gemacht werden:

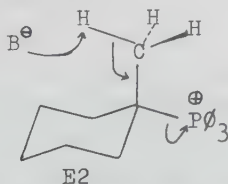
Bei einer Eliminierung nach E2 sollte nahezu nur das Hofmannprodukt auftreten, bei einer Eliminierung nach E1 laut Statistik 33.3%.

W.Hückel und M.Hanack¹²³⁾ vertreten einen anderen Standpunkt; laut Statistik wären (auf dieses Beispiel übertragen) 4 sekundäre Protonen (vom C2- und C6-Atom des Sechsrings) und 3 primäre Protonen (von der Methylgruppe) ohne Berücksichtigung anderer Effekte gleichberechtigt zur Abspaltung, so daß 42.8% Hofmannprodukt und 57.2% Saytzeffprodukt entstehen sollten.

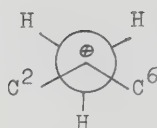
Es sei jedoch ausdrücklich auf die nachfolgend angegebenen Konformationen hingewiesen:

Im Augenblick der Protonenabspaltung stehen nur die axialen Protonen des C2- und C6-Atoms des Sechsrings und ein Wasserstoffatom der Methylgruppe gleichberechtigt zur Verfügung.

Bei den Homologen ($R \neq H$) ergibt sich zufällig, wenn auch aus verschiedenen Betrachtungsweisen, das gleiche Verhältnis von Hofmann- und Saytzeffprodukt zu 1:2.

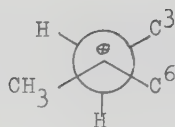


123) W.Hückel u.M.Hanack, Angew.Chem. 79, 555 (1967).

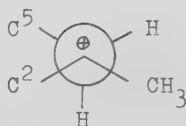


33.3%

E1.



33.3%



33.3%

Der von der Statistik geforderte Betrag muß jedoch unterschritten werden wegen der Tatsache, daß das Hofmannprodukt das thermodynamisch instabilere Produkt ist.

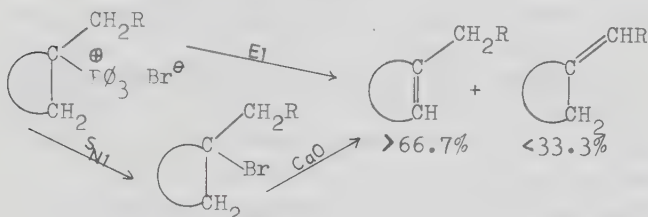
Da in der Praxis nur 7% an Hofmannprodukt erhalten werden⁷⁾, gilt als sicher, daß die Reaktion nach E1 verläuft.

Aus allem bisher Gesagtem lassen sich für die Homologen folgende Ergebnisse gewinnen:

1. Pyrolyse von unverzweigten Alkylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromiden läuft nach einem E_1/S_{N1} -Mechanismus ab, wobei die Eliminierung überwiegt.
2. Da die Eliminierung nach E1 verläuft, tritt das Saytzeffprodukt als das stabilere Olefin als Hauptprodukt auf. Außerdem bewirkt die skew-Wechselwirkung bei zunehmender Größe von R ein weiteres Absinken der Ausbeuten an Hof-

mannprodukt. Der von der Statistik erwartete Betrag von 33.3% wird deutlich unterschritten.

3. Wird der in Konkurrenz nach S_N1 entstandene Bromkohlenwasserstoff im gleichen Arbeitsgang zum Olefin eliminiert, so entsteht ebenfalls als Hauptprodukt mit deutlich über 66.7% Anteil das Saytzeffprodukt, egal ob die Eliminierung nach E2 oder E1 (s.S. 156) verläuft.

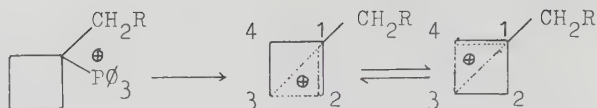


4. Zunehmende Ringverengung bewirkt eine zunehmende Erhöhung der Acidität der Ringprotonen, dagegen eine Abnahme der skew-Wechselwirkung. Das Optimum liegt beim Fünfring, da bereits leichte Ringspannung herrscht, die skew-Wechselwirkung aber noch vorhanden ist. Das bedeutet, daß die Ausbeuten an Hofmannprodukt hier ein Minimum durchlaufen.

Beim Carboniumion des Vierrings muß ein neuer Faktor berücksichtigt werden. Hier bilden sich über E1 als energieärmste Zwischenstufen mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwei nichtklassische Bicyclobutoniumionen aus, bei denen sich die positive Ladung über drei C-Atome verteilen kann¹²⁴⁾¹²⁵⁾:

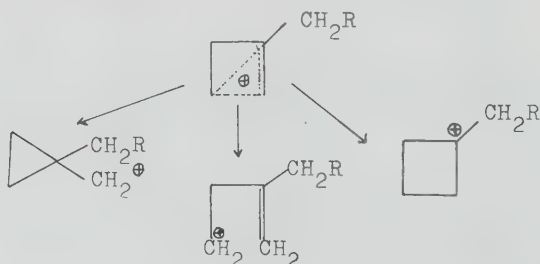
124) J.D.Roberts u.R.H.Mazur, J. Am. Chem. Soc. 73, 2509, 3542 (1951).

125) R.H.Mazur, W.N.White, D.A.Semenow, C.C.Iee, M.S.Silver u. J.D.Roberts, J. Am. Chem. Soc. 81, 4390 (1959).

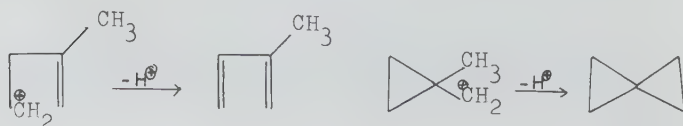


Da in diesem Übergangszustand die 3.4- bzw. 3.2-Bindung stark gelockert ist, kann sich eine 1.3- und 1.2- bzw. 1.4-Wechselwirkung ausbilden, die weitgehend bindenden Charakter besitzt.

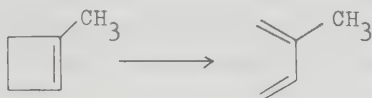
Da in unserem Falle die Identität der C2- und C4-Atome nicht feststellbar ist, weil sie unsubstituiert sind, außerdem C3 ebenfalls nur H-Atome besitzt, braucht nur ein Bicyclobutoniumion zu berücksichtigt werden. Aus diesem lassen sich folgende drei klassische Carboniumionen ableiten:



Damit läßt sich sehr einleuchtend das von E.Kranz⁷⁾ für R = H gefundene Isopren und Spiropentan erklären:



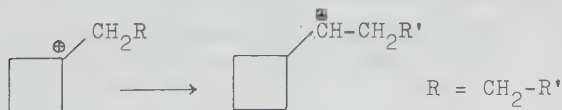
Die Bildung des Isoprens kann natürlich auch über eine Valenzisomerisierung von Methyl-cyclo-buten-1 erklärt werden:



Da aber das in der thermodynamisch günstigsten gestreckten Konformation vorliegende "hot" Carboniumion¹²⁶⁾¹²⁷⁾ leicht ein Proton abspalten kann, ist oben angegebene Erklärung durchaus plausibel.

Nun soll versucht werden, die Regeln für die homologen Verbindungen abzuleiten.

1. Hofmann- und Saytzeffprodukte sind überhaupt nicht zu erwarten, da beide thermodynamisch instabile Verbindungen sind.
2. Eine Hydridwanderung vermindert die Ringspannung, wodurch substituierte Vinylcyclobutane zu erwarten sind.



126) M.S.Silver, M.C.Caserio, H.E.Rice u. J.D.Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3671 (1961).

127) K.I.Servis u. J.D.Roberts, ibid. 87, 1331 (1965).

3. Da die Reaktion unter teilweiser thermodynamischer Kontrolle verläuft, darf auch ein gewisser Prozentsatz an in 2-Stellung substituiertem Butadien zu erwarten sein, während durch den Rest R die Bildung von Spiroheptan-derivaten gänzlich unterdrückt wird.

3.1. Darstellung der 1-n-Aklylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Als Phosphorankomponenten wurden eingesetzt:

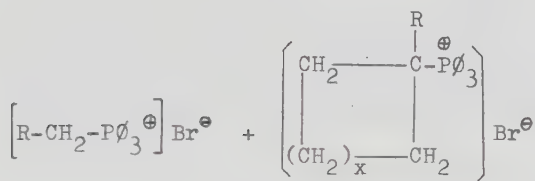
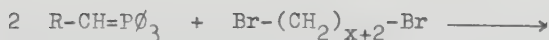
n-Propyliden-triphenylphosphoran,
n-Butyliden-triphenylphosphoran,
n-Pentyliden-triphenylphosphoran und
n-Hexyliden-triphenylphosphoran.

Das für das n-Pentyliden-triphenylphosphoran benötigte, in der Literatur noch nicht beschriebene n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid ließ sich nach einem im experimentellen Teil noch zu beschreibenden Verfahren herstellen.

Nach dieser Methode wurden auch alle übrigen benötigten Ausgangsphosphoniumsalze - bis auf das n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid, das als Rohprodukt vorrätig war - dargestellt.

Die Ringschlußreaktionen ließen sich nach der Kaliumtertiärbutylatmethode durchführen.

Die Bruttoreaktion verläuft bekanntlich folgendermaßen:



$$x = 1.2.3.$$

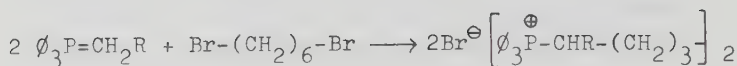
R = Äthyl, n-Propyl, n-Butyl und n-Pentyl

Dadurch konnten folgende 1-n-Alkylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide im 1:1-Gemisch mit dem Ausgangsphosphoniumsalz $\left[\text{R-CH}_2\text{-P}\phi_3^{\oplus} \right] \text{Br}^{\ominus}$ hergestellt werden:

Tabelle 7. Ausbeuten an Phosphoniumsalzgemischen.

R	x = 1	x = 2	x = 3
Äthyl	68.0%	71.8%	65.2%
n-Propyl	67.4%	75.2%	60.0%
n-Butyl	63.3%	70.0%	62.1%
n-Pentyl	62.9%	71.4%	63.5%

Setzt man 1.6-Dibromhexan als Dibromidkomponente ein, so tritt für R ≥ Äthyl keine Ringschlußreaktion mehr ein, sondern es bilden sich die diquartären Phosphoniumbromide.



Für R = Äthyl konnte das Bisphosphoniumbromid noch kristallin erhalten werden. Die Homologen jedoch schieden sich trotz Ankeimen als zähe Schmierien ab, so daß die Versuche abgebrochen werden mußten, da der Rührvorgang nicht aufrecht erhalten werden konnte.

Die Phosphoniumsalzgemische konnten nicht in ihre Komponenten aufgetrennt werden, so daß sie im Gemisch der Pyrolyse unterworfen werden mußten. Die Pyrolyse wurde nur unter Vorschaltung von Calciumoxid durchgeführt.

Nachfolgend werden jeweils homologe Reihen zusammengefaßt, d.h. es werden die Pyrolyseprodukte der -substituierten Cyclohexyl- Cyclopentyl- und Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromide gemeinsam abgehandelt.

Zuerst aber soll der Beweis angetreten werden für die Nichtbildung der α -substituierten Cycloheptyl-triphenylphosphoniumbromide.

3.2. Pyrolyse von 1.8-Diäthyl-octanylen-(1.8)-bis-triphenylphosphoniumbromid.

Das Bisphosphoniumbromid (10 mMol = 8.8g) wurde bei ca. 280°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert. Dabei konnten 0.4g = 24.1% Olefin erhalten werden. Daß ursprünglich wirklich das Bisphosphoniumsalz vorgelegen hatte, konnte durch das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes bewiesen werden.

Die Integration ergab ein Verhältnis von Olefinprotonen zu übrigen Protonen von 1 : 4.5 = 4 : 18 und von Olefinprotonen zu Methylprotonen im Verhältnis von 2 : 3.

Die olefinischen Protonen besitzen ihr Maximum bei 4.7 τ , die Methylenprotonen gruppieren sich um die Werte 8.1 τ , 8.5 τ und 8.7 τ , während die Methylprotonen bei 9.1 τ erscheinen.

Die Peakausmessung der olefinischen Protonen ergab, daß das trans,trans-Dodecadien-(3.9) zu etwa 73% vorlag.

3.3. Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromide.

Es wurden 10 mMol des jeweiligen Phosphoniumsalzgemisches thermisch zersetzt.

Das entstandene Olefingemisch ließ sich durch Aufnehmen in Äther vom Wasser abtrennen. Die mitgebildeten aliphatischen Olefine konnten leicht von den Cycloolefinen zusammen mit dem Äther entfernt werden, da sie wesentlich niedrigere Siedepunkte als diese besitzen (zB. Propen -45°C , Hexen $+65^{\circ}\text{C}$).

Die Ausbeuten an Cycloolefinen waren sehr unterschiedlich. Sie lagen zwischen 52.7% und 72.7%.

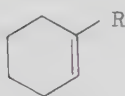
Tabelle 8. Ausbeuten der durch Pyrolyse von 1-substituieren Cyclohexylphosphoniumbromiden entstandenen Cycloolefine.

R	Äthyl	n-Propyl	n-Butyl	n-Pentyl
Ausb.	72.7%	56.5%	65.2%	52.7%

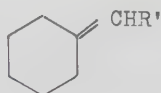
Die NMR-Spektren lassen schön die homologe Reihe erkennen. Einwandfrei ist zu sehen, daß als Hauptbestandteil das Saytzeffprodukt entstanden ist. Es zeigt sich deutlich durch ein Singulett mit breiter Basis bei 4.65τ an. Bei 5.05τ erscheint ein winziges Tripplett, durch das sich das Hofmannprodukt zu erkennen gibt. Weiterhin ist sämtlichen Homologen gemeinsam, daß das Verhältnis von Olefinprotonen zu Methylprotonen zu Methylprotonen 1:3 ist. (Die Methylprotonen erscheinen als Tripplett bei 9.1τ .) Weiterhin gemeinsam ist allen Homologen, daß sich die Ringmethylenprotonen um die Werte 8.1τ und 8.4τ häufen.

Die Peaks der Methylenprotonen der aliphatischen Seitenkette bei 8.7 τ sieht man von Verbindung zu Verbindung immer größer werden.

Das Verhältnis von Saytzeff- zu Hofmannprodukt ist aus den Peakflächen der olefinischen Protonen berechenbar.



Saytzeffprod.



$$R = CH_2R'$$

Hofmannprod. (rein formal)

Tabelle 9. Verhältnis von Saytzeff- zu Hofmannprodukt.

R	Äthyl	n-Propyl	n-Butyl	n-Pentyl
Saytzeff	85.7%	77.8%	85.7%	88.9%
Hofmann	14.3%	22.2%	14.3%	11.1%

Warum gerade das n-Propyl-cyclohexen-1 aus der Reihe fällt, ist nicht erklärbar.

3.4. Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromide.

Nach dem gleichen Verfahren konnte eine homologe

Reihe für die Fünfringolefine aufgestellt werden. Allen Homologen war gemeinsam das angedeutete Triplet für die endocyclische Doppelbindung bei 4.75 τ . Das Triplet für die endocyclische Doppelbindung fehlte bei allen Verbindungen der homologen Reihe, so daß keine Bildung der Hofmannprodukte aufgetreten war.

Ebenfalls gemeinsam war allen Homologen wiederum das Verhältnis von Olefinproton zu Methylprotonen von 1:3. (Methylprotonen bei 9.1 τ). Außerdem häuften sich bei allen Verbindungen die Ringmethylenprotonen um die Werte 7.9 τ und 8.1 τ . Zusätzlich war auch hier das "Anwachsen" der aliphatischen Methylenprotonen bei 8.7 τ (von 2 auf 8) von Verbindung zu Verbindung zu beobachten.

Die Ausbeuten der 1-substituierten Cyclopentene lag zwischen 56.5% und 72.9%, wobei die Ausbeuten bei den höheren Homologen merklich nachließen.

Tabelle 10. Ausbeuten der 1-substituierten Cycloalkene.

R	Äthyl	n-Propyl	n-Butyl	n-Pentyl
Ausb.	72.9%	72.7%	56.5%	58.0%

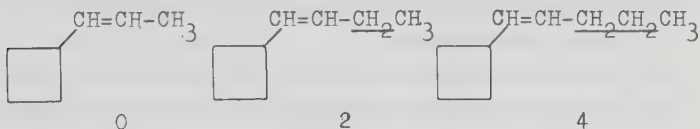
3.5. Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromide.

Wie in beiden vorigen Fällen, konnte eine homologe Reihe der Olefine gebildet werden, jedoch diesmal erst ab R = n-Propyl.

Die Auswertung der NMR-Spektren war schwieriger als in beiden vorigen Beispielen. Jedoch konnten auch hier Haupt- und Nebenprodukte bestimmt werden. Wie oben begründet, waren keine Hofmann- und Saytzeffverbindungen vorhanden.

Allen drei Homologen gemeinsam war, daß das Verhältnis von Methylprotonen zu olefinischen Protonen etwas kleiner als 3:2 war.

Außerdem konnte aus den NMR-Spektren herausgelesen werden, daß alle drei Verbindungen gemeinsam einer Reihe mit einem substituiertem Cyclobutan als Hauptprodukt angehörten. (tertiäres Proton des Vierringes bei 7.4τ , die übrigen sechs Ringprotonen bei 8.1τ .) Wiederum konnte das Anwachsen der aliphatischen Methylenprotonen (diesmal von 0 nach 4) beobachtet werden.



Neben dem trans-Olefin konnten das cis-Olefin und in 2-Stellung substituiertes Butadien (endständige konjugierte olefinische Protonen bei 5.1τ und nicht endständiges olefinisches Proton bei 4.0τ im Verhältnis 4:1) identifiziert und bestimmt werden.

Tabelle 11. Verhältnis von cis- und trans-Olefinen und 2-subst. Butadienen.

R	n-Propyl	n-Butyl	n-Pentyl
trans	70.6%	70.0%	66.6%
cis	17.7%	16.7%	16.7%
But.	11.7%	13.3%	16.7%

Bei der Auswertung muß dabei berücksichtigt werden, daß für das 2-subst. Butadien fünf olefinische Protonen vorhanden sind, während die Olefine nur zwei olefinische Protonen besitzen.

Man muß deshalb auf zwei Protonen "normieren". Dies geschieht so, indem man die Butadienprotonen von der Gesamtintegration der olefinischen Protonen abzieht, durch 2.5 dividiert und zur restlichen Strecke wieder dazuzählt. Dieser neue Wert zählt dann als 100%.

z.B. Gesamtintegration: 25 mm, davon 2-subst. Butadien 5 mm. Rest 20 mm. Butadien normiert = 2 mm. 100% = 22 mm. Ausbeute an Butadien 9.1%, Rest 90.9%.

Wie man aus Tabelle 11. entnehmen kann, nimmt mit größer werdendem Rest R der Anteil der 2-subst. Butadiene zu, während die Ausbeuten an cis-Olefinen in etwa gleich bleiben.

Die Geamtausbeute an Kohlenwasserstoffgemischen bei der Pyrolyse der 1-n-Alkylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromide war diesmal etwas gleichmäßiger, wie folgende Aufstellung zeigt.

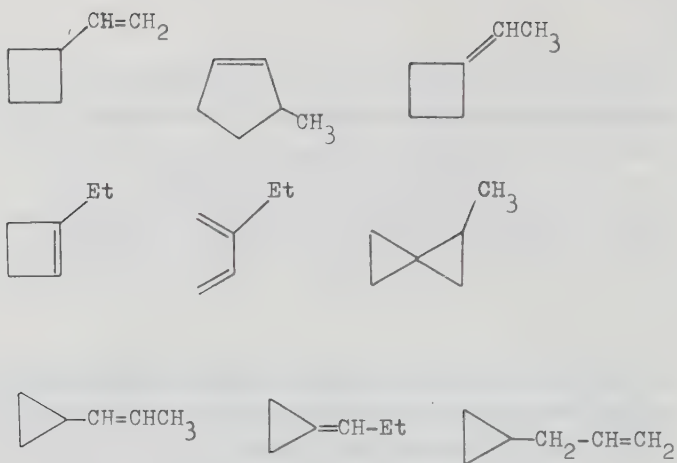
Tabelle 12. Aubeuten der bei der Pyrolyse von 1-n-Alkylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromiden entstandenen Vohlenwasserstoffe.

R	Äthyl	n-Propyl	n-Butyl	n-Pentyl
Ausb.	61.0%	62.6%	54.7%	64.5%

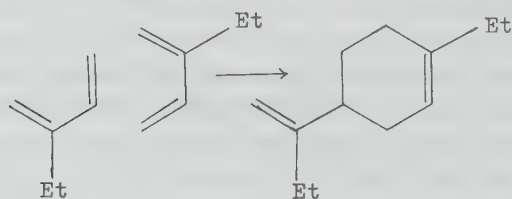
Was die aus Äthylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid entstandenen Pyrolyseprodukte betrifft, so fallen sie völlig aus dem Rahmen.

Wie das NMR-Spektrum zeigt, ist kein Cyclobutan-derivat vorhanden. Außerdem ergibt die Integration, daß das Verhältnis von olefinischen zu restlichen Protonen sich wie 1:6.5 verhält, was beweist, daß mindestens zwei Verbindungen vorliegen müssen. Da die Summenformel aller möglichen Verbindungen C_6H_{10} ist, muß auf 10 Protonen normiert werden. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von olefinischen zu übrigen Protonen von 1.33:8.67. Es sollte also ein Hauptprodukt mit nur einem olefinischen Proton und neun restlichen Protonen zu erwarten sein. Ein Hauptprodukt mit endständiger Methylgruppe scheidet aus, da hier das Verhältnis von olefinischen zu Methylprotonen nur 2:1 ist.

Somit können folgende Produkte, zumindest als Hauptbestandteile, ausgeschieden werden:



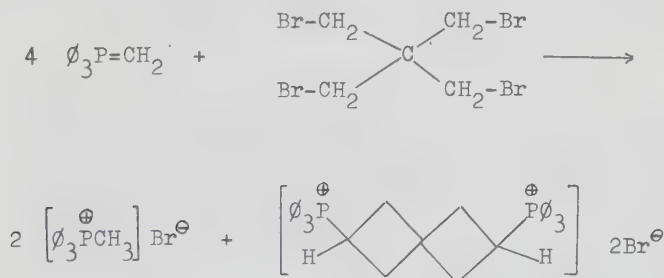
Es war nicht möglich, diese Substanz zu identifizieren. Auch folgendes mögliche Dimerisierungsprodukt scheidet aus:



4. Doppelringschluß mit Methylen-triphenylphosporan.

Für die Untersuchung, ob geeignete Tetrabromkohlenwasserstoffe zum Doppelringschluß mit Phosphoranen befähigt sind, wurde Pentaerythrittetrabromid als Modells substanz ausgewählt.

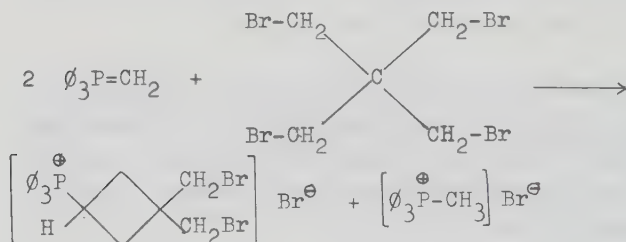
Mit dieser Verbindung konnte nur ein einziges definiertes Doppelringschlußprodukt entstehen, nämlich eine 1.5-substituierte Spiroheptanverbindung (über die Aspekte der dabei auftretenden axialen Dissymmetrie s.w.u.):



Gearbeitet wurde nach der Natriumamidmethode mit Ansätzen von 20.2g Methyl-triphenylphosphonium-jodid (50 mMol) und 4.9g Pentaerythrittetrabromid (12.5 mMol).

Man erhielt 14.5g = 77.5% Phosphoniumsalzgemisch.

Die für die Natriumamidmethode schlechte Ausbeute und die Tatsache, daß die Ylidlösung keineswegs entfärbt war, ließen darauf schließen, daß die Reaktion teilweise unvollständig verlaufen war. Vermutlich blieb sie teilweise auf folgender Stufe stehen:



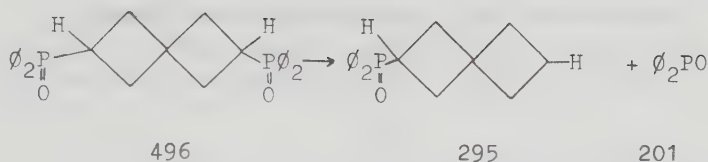
Es muß einkalkuliert werden, daß ein beträchtlicher Teil des monoquartären Phosphoniumsalzes mitentstanden ist, wodurch die obige Ausbeutenangabe eigentlich fiktiv ist.

Durch Umkristallisieren aus Wasser konnte das Methyl-triphenylphosphoniumbromid abgetrennt werden, worauf noch 3.8g restlicher Substanz übrigblieben. Eine Ausbeutenberechnung ergibt, bezogen auf das Bisphosphoniumsalz 48.8%. Sie ist aber wiederum fiktiv.

Um festzustellen, ob ein Doppelringschlußprodukt vorlag, wurden die 3,8g an Substanz mit wäßrigem Alkali verseift,

1. um das Molekulargewicht von 778 auf 496 zu erniedrigen,
2. um eine nichtionogene Substanz zu erhalten, und das Verseifungsprodukt zur massenspektrographischen Vermessung gegeben.

Das Massenspektrum zeigte einen $M^\oplus$ -Peak von 496 ME in mäßiger Stärke. Besonders stark ausgeprägt waren die Peaks bei 295 und 201 ME.



Damit konnte bewiesen werden, daß eine Doppelschlußreaktion, zumindest mit Methylen-triphenylphosphoran, prinzipiell möglich ist. Seine präparative Anwendungsmöglichkeit muß jedoch bezweifelt werden.

Sollte es aber möglich sein, das Spiro-bisphosphoniumsalz in größeren Mengen herzustellen, so ergeben sich einige interessante Aspekte:

1. Das Spiro-bissalz selbst gehört zu dem Typ von 1,5-substituierten Spiroheptanen, die axiale Dissymmetrie zeigen, und von denen geeignete Vertreter bereits in ihre optischen Antipoden gespalten werden konnten.¹²⁸⁾¹²⁹⁾
2. Die Umsetzung des aus dem Spirobisphosphoniumsalz gewonnenen Bisphosphorans mit Benzaldehyd ergäbe wiederum eine Verbindung mit axialer Dissymmetrie, allerdings nur* im Racemat.

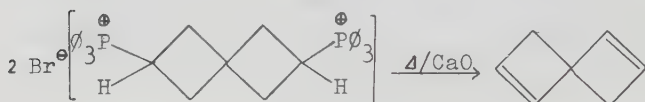


128) H.J.Backer u.H.B.Schurink, Recueil Trav.chim.

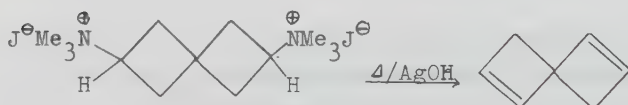
Pays-Bas. 50, 921 (1931).

129) S.E.Jensen u.W.J.Pope, J.chem.Ind. Trans. 51, 229, 316 (1932).

3. Die Pyrolyse des Spiro-bisphosphoniumsalzes ergibt wiederum eine dissymmetrische Verbindung:



Diese Substanz wurde bereits auf folgendem Wege hergestellt:



Die Autoren¹³⁰⁾ postulierten die Dissymmetrie des Moleküls, konnten aber keine Racemattrennung durchführen.

5. Ausblick.

In dieser Arbeit wurde dargelegt, daß die Pyrolyse von Phosphoniumsalzen in mancher Hinsicht dem klassischen Abbau nach Hofmann von Ammoniumhydroxiden vergleichbar ist, andererseits in manchen Punkten von ihm abweicht.

130) J.P.M.Houbiers, L.A.Hulshof, H.Wynberg, Chem. Commun. 1969, 91.

Da heutzutage der Hofmannabbau vielfach von der Cope'schen Zersetzung von Aminoxiden¹⁰⁶⁾ verdrängt wird, läßt sich die Frage aufwerfen, inwieweit die Copereaktion auf Phosphinoxide übertragbar sein könnte.

Wie gleich begründet wird, ist es nicht möglich, ein Phosphinoxid mit zwei Phenylresten und einem beliebigen Rest R durch einfaches Erhitzen in ein Olefin und Diphenylphosphinsäure zu fragmentieren.

Ein Phosphinoxid besitzt, bedingt durch beträchtliche Doppelbindungsanteile (durch Einbeziehung eines d-Orbitals des Phosphoratoms) eine wesentlich geringere Polarität der P-O-Bindung als die N-O-Bindung. Eine P-C-Bindung könnte nur heterolytisch fragmentiert werden, wenn die P=O-Bindung soweit polarisiert ist, daß das Phosphoratom den Elektronenmangel durch Herüberziehen eines Elektronenpaares aus der P-C-Bindung ausgleichen muß. Damit ist der Weg vorgezeichnet.

Nun sei ein etwas gewagter Analogieschluß gestattet:

I. Horner et al.¹³¹⁾¹³²⁾¹³³⁾ konnten nachweisen, daß sich aus Diphenyl-alkyl-phosphinoxiden α -Protonen abspalten lassen (z.B. mit Natriumamid oder Phenyllithium). Die entstandenen Anionen wirken, ähnlich der Wittigreaktion, als Olefinierungsreagentien. (Dieser Aspekt soll aber hier nicht weiter betrachtet werden.)

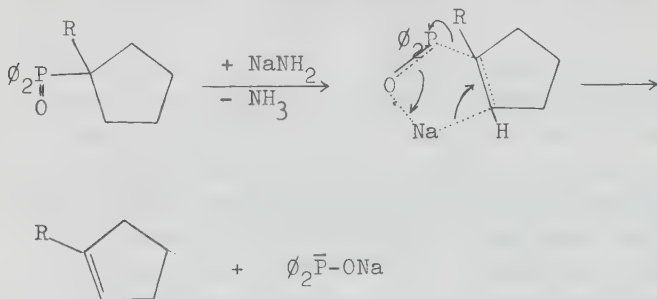
131) I. Horner, H. Hoffmann u. G. H. Wippel, Chem. Ber. 91, 61 (1958).

132) I. Horner, H. G. Wippel u. G. Klahre, *ibid.* 92, 2499 (1959).

133) I. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Erkl u.

V. G. Toscano, *ibid.* 95, 581 (1962).

Wählt man ein Diphenylphosphinoxid mit einem weiteren Rest, der kein α -Proton besitzt, so muß die angreifende Base (Amid- oder Phenylanion) ein β -Proton abspalten. Dadurch kommt das Kation (Natrium oder Lithium) zwischen das gebildete Carbanion und den Sauerstoff am Phosphoratom zu liegen. Damit kann sich der fünfgliedrige Übergangszustand (ähnlich wie bei der Copereaktion) bilden, der die gewünschte Reaktion auslöst.



Der Vorteil dieser Reaktion läge darin, daß unter wesentlich schonenderen Bedingungen gearbeitet werden könnte, als bei der etwas robusten Phosphoniumsalzpyrolyse. Außerdem sind keine Nebenreaktionen zu erwarten (keine Halogenkohlenwasserstoffe). Zusätzlich dürfte (mit Ausnahme des Sechsrings¹³⁴⁾) Saytzefforientierung bevorzugt sein.

134) L.F. und M.Fieser, Organische Chemie, Verlag Chemie 1965, S.623.

An dieser Stelle gilt mein Dank

Herrn Dr. G e i b e l

Frau B r o t a n e k

Frl. S c h m i d t

Frau G a s t l h u b e r

Herrn Z a n k e l

Herrn G ü n t h n e r

für die Aufnahme der diversen Spektren
und Ausführung der C,H-Analysen.

III. Experimenteller Teil

1. Darstellung von Triphenylphosphoniumsalzen.

Mit Ausnahme des Benzyltriphenylphosphoniumchlorids wurden in dieser Arbeit nur n-Alkyltriphenylphosphoniumbromide und in einem Einzelfall das Methyl-triphenylphosphoniumjodid verwendet.

Alkyl-triphenylphosphoniumhalogenide entstehen durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphin, wobei das Halogenid nukleophil durch das Triphenylphosphin substituiert wird. Die Darstellungsmethode richtet sich dabei nach der eingesetzten Halogenverbindung.

Die Reaktion kann in Gegenwart eines Lösungsmittels¹³⁵⁾¹³⁶⁾¹³⁷⁾⁸⁸⁾, (Erhitzen in Benzol, Toluol oder Dimethylformamid) oder ohne Lösungsmittel¹³⁵⁾¹³⁸⁾ erfolgen.

Daneben hat auch die Umsetzung von Alkoholen mit Triphenylphosphinhydrohalogeniden Bedeutung erlangt¹³⁹⁾.

In dieser Arbeit wurde jedoch eine selbständig entwickelte Methode mit gutem Erfolg angewandt:

135) G.Wittig, H.Eggers u. P.Duffner, Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958).

136) F.Krönke, Chem.Ber. 83, 293 (1950).

137) K.Friederich u. H.G.Henning, Chem.Ber. 92, 2756 (1959).

138) A.Michaelis u. H.V.Solden, Liebigs Ann.Chem.

229, 295 (1885).

139) DBP 1046046 BASF Ludwigshafen.

1 Mol (262g) käufliches Triphenylphosphin wird unzerkleinert in einen 1l-Rundkolben gefüllt. Darauf fügt man je nach dem Siedepunkt des einzusetzenden Alkylhalogenids soviel Methanol, Äthanol oder n-Propanol hinzu, bis das Triphenylphosphin einfingerbreit mit dem entsprechenden Alkohol überdeckt ist (ca. 300 ml).

Anschließend wird das Alkylhalogenid in 10-15%igem Überschuß (1.1 - 1.15 Mol) dazugegeben, worauf das Ganze fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt wird.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das entstehende Phosphoniumsalz nicht ausfällt, sondern in Lösung bleibt und dadurch keine Siedeverzüge verursacht.

Nach dem Abkühlen, wobei sich evtl. nicht umgesetztes Triphenylphosphin abscheidet, wird die Lösung in ein 3l-Becherglas umgegossen und unter Anreiben mit Essigester versetzt.

Scheidet sich jedoch spätestens nach Verdoppelung des Flüssigkeitsvolumens noch kein Phosphoniumsalz ab, so darf von jetzt ab nur noch Äther dazugegossen werden. Spätestens jetzt fällt das Phosphoniumsalz feinkristallin aus. Die Ausfällung ist beendet, wenn an der Eintropfstelle keine Trübung mehr auftritt.

Der Fällungsvorgang ist gleichzeitig ein Reinigungsprozeß für das Phosphoniumsalz (ein weiterer Vorteil dieser Methode). Im allgemeinen ist das Salz hinreichend sauber (Tüpfeltest auf Triphenylphosphin⁹⁷⁾ negativ oder nur schwach positiv).

In ungünstigen Fällen muß der Fällungsvorgang noch einmal wiederholt werden.

Unter optimalen Bedingungen läßt sich das Phosphoniumsalz gleich beim ersten Mal in Ausbeuten zu 85 % phosphinfrei gewinnen. Jedoch läßt sich diese Arbeitsvorschrift nicht so genau reproduzierbar angeben, daß immer optimale Bedingungen erfüllt sind. Das Minimum der Ausbeuten liegt bei 70%.

Nach dem Absaugen und Nachspülen mit Äther wird das Phosphoniumsalz auf einem Filtrierpapierbogen ausgebreitet und an der Luft einen halben Tag lang vorgetrocknet. Anschließend wird es im Trockenschrank bei 100-150° (je nach Schmelzpunkt) auf Tontellern getrocknet. Dabei wird das Phosphoniumsalz mehrmals umgeschichtet. Spätestens jetzt zeigt sich, ob das Produkt triphenylphosphinfrei ist. Das Salz verklumpt nämlich, wenn es triphenylphosphinhaltig ist. Behält es jedoch seine feinkristalline Konsistenz auch nach sechsstündiger Trocknung, so kann es für die Darstellung von Triphenylphosphoranen sofort verwendet werden. Eine Trocknung im Vakuum ist nicht mehr nötig.

Auf diese Weise wurden folgende Phosphoniumsalze dargestellt:

n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-triphenylphosphoniumbromid und Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid.

Es darf angenommen werden, daß diese Methode allgemein anwendbar und in einigen Fällen auch auf Alkylchloride übertragbar ist.

1.1. Darstellung des n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromids.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid wurde in Ausbeuten von 330g = 80% nach der oben beschriebenen Methode hergestellt. Es hatte einen Schmelzpunkt von 160-162°C. Eine kleine Probe wurde auf folgende Weise (reproduzierbar) analysenrein gemacht:

Man löst im Reagenzglas etwa 1g der Substanz in Acetonitril und überschichtet vorsichtig mit Äther. An der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten scheidet sich in feinen Nadelchen das Phosphoniumsalz ab. Diese werden vorsichtig mit einem Glasstab abgelöst (nicht an der Glaswand reiben!), worauf das Ausfallen des Phosphoniumsalzes lawinenartig beginnt. Diese Prozedur wird zweimal wiederholt. Nach der Trocknung im Vakuum bei 120°C hat das reine Produkt einen Schmelzpunkt von 162-163°C.

Analyse: $C_{23}H_{26}PBr$ MG: 413.35

ber.: C 66.83% H 6.34%

gef.: C 67.13% H 6.22%

1.2. Reinigung des n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromids.

Das benötigte n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid war als Rohprodukt (eine wachsartige rostbraune Masse) vorrätig. Es wurde auf folgende Weise gereinigt:

Zur Vorreinigung wird das Rohprodukt in Methylenchlorid gelöst und kurz mit Tierkohle aufgeköcht. Nach dem Abfiltrieren und Abkühlen wird in einem Guß etwa die vierfache Menge Äther zugegeben, worauf sich das Phosphoniumsalz als rotbraunes Öl abscheidet. Nun läßt man das Ganze stehen, bis sich an der Oberfläche der Ölschicht die ersten Kristallkeime bilden (dies geschieht etwa nach einer Viertelstunde). Diese werden an der Glaswandung verrieben, worauf die ölige Abscheidung durchzukristallisieren beginnt. Auf diese Weise bleibt der größte Teil der Verunreinigungen in der Mutterlauge. Das abfiltrierte Produkt ist kristallin und von einem gelbstichigen Weiß.

Das so vorgereinigte Produkt wird in Acetonitril gelöst und vorsichtig mit Äther überschichtet, bis sich an der Grenzschicht der Flüssigkeiten die ersten Kristalle bilden. Diese werden unter weiterer Zugabe von Äther verrührt; die Ätherzugabe muß dabei so schnell erfolgen, daß die Kristalle nicht wieder gelöst werden. Die Ausfällung ist beendet, wenn sich an der Eintropfstelle keine Trübung mehr bildet.

Das so erhaltene Produkt wird filtriert und gut mit Äther gewaschen. Es muß mehrere Stunden im Vakuum bei 150°C getrocknet werden. Das so gereinigte Phosphoniumsalz ist farblos und feinkristallin und hat einen Schmelzpunkt von $180-182^{\circ}\text{C}$.

2. Darstellung von Triphenylphosphoranen.

Aus quartären Triphenylphosphoniumhalogeniden wird durch Basen Halogenwasserstoff abgespalten.

Dadurch gelangt man, indem das zum Phosphoratom α -ständige Wasserstoffatom entfernt wird, zu den Triphenylphosphoranen. Von den zahlreichen Möglichkeiten zur Darstellung dieser Phosphorane (Alkoholat¹³⁹), metallorganische Verbindungen¹⁴⁰), Dimethylsulfinat¹⁴¹), Natriumhydrid¹⁴²), Natriumamid¹³⁵) oder Kalimtertiärbutylat⁷²) als deprotonisierende Agentien) seien jedoch nur die beiden Methoden aufgeführt, die im Laufe dieser Arbeit angewendet wurden.

2.1. Die Natriumamidmethode¹³⁵).

Nach dieser Methode wurden die jeweiligen Phosphorane im 100 mMol-Maßstab hergestellt.

Man kondensiert nachgereinigtes Ammoniak aus einer Bombe mit Hilfe flüssigen Stickstoffs in ein Schlenkrohr, wobei man für 100 mMol Phosphoran ca. 250 ml flüssiges Ammoniak benötigt. Nach dem Zufügen der erforderlichen Menge Natrium (120 mMol = 2.8g), wird die dabei entstehende dunkelblaue Lösung mit einer Spatelspitze Eisen(III)-nitrat versetzt. Unter Wasserstoffentwicklung und Farbänderung von dunkelblau nach grau tritt innerhalb weniger Minuten die Umsetzung zu Natriumamid ein.

140) G.Wittig u.U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

141) R.Greenwald, M.Chaykovsky u.E.J.Corey, J.org.Chem. 28, 1128 (1963).

142) M.M.Shemyakin u.L.D.Bergelson, Angew.Chem. 76, 113 (1964).

Nun gibt man unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer das fein gepulverte trockene Phosphoniumsalz hinzu (das nach oben angegebener Methode hergestellte Phosphoniumsalz ist bereits so feinkristallin, daß es nicht mehr pulverisiert werden muß). Kräftiges Rühren erhöht die Ausbeute an Phosphoran, weil sonst ausfallendes Phosphoran größere Mengen des Ausgangssalzes einschließt und diese der weiteren Umsetzung entzieht.

Anschließend läßt man das Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen, übergießt den Rückstand mit etwa 200 ml Benzol (abs.) und kocht eine Stunde unter Rückfluß auf. Dann wird die Ylidlösung durch eine G3-Fritte gesaugt.

2.2. Die Kaliumtertiärbutylatmethode⁷²⁾.

Diese Methode zur Erzeugung von Phosphoranen wurde ursprünglich nur für die Darstellung von Yliden im 10-20 mMol-Maßstab verwendet²⁶⁾⁷²⁾. Im Laufe dieser Arbeit konnte sie jedoch mit Erfolg auf Ansätze zu 50 mMol erweitert werden. Die gegenüber der Natriumamidmethode schlechteren Ausbeuten an Phosphoran werden durch die Eleganz des Verfahrens wettgemacht.

In einem Schlenkrohr werden zu 200 ml abs. Benzol unter Rühren mit einem Magnetrührer und unter Stickstoffschutz 50 mMol Phosphoniumsalz und die äquivalente Menge an Kaliumtertiärbutylat (5.6g) gegeben. Das anfangs nur in kleinen Mengen entstehende Tertiärbutanol wirkt als Lösungsvermittler, so daß sich nach 6-8-stündigem Rühren (bei Raumtemperatur) das Phosphoniumsalz zum größten Teil umgesetzt hat. Durch Filtrieren erhält man ebenfalls eine salzfreie Phosphoranlösung.

3. Nachweis von Triphenylphosphin⁹⁷⁾.

Mit großer Empfindlichkeit kann Triphenylphosphin (und Aryl-diphenylphosphine¹⁴³⁾) mit einer Tüpfelreaktion von H.J.Bestmann und H.Schulz nachgewiesen werden.

Auf einem Filterpapier vereinigt man einige Tropfen der auf Triphenylphosphin zu prüfenden Substanz mit einigen Tropfen 2%-iger benzolischer 4-Nitrobenzylchloridlösung und erhitzt anschließend eine Minute im Trockenschrank auf 100-120°C. Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin bildet sich dann das 4-Nitrobenzyl-triphenylphosphoniumchlorid, das beim Versetzen mit etwas 2n-Natronlauge in das rotviolette 4-Nitrobenzyliden-triphenylphosphoran übergeht, welches an der Luft einige Minuten beständig ist.

4. Ringschlußreaktionen mit Benzyliden-triphenylphosphoran.

4.1. Allgemeinvorschrift.

Die nach der Natriumamidmethode (100 mMol. 38.9g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid ergeben theoretisch 35.2g Benzyliden-triphenylphosphoran) oder nach der Kaliumtertiärbutylatmethode (50 mMol) gewonnene benzolische Ylidlösung wird zunächst auf ca. 40°C erwärmt (man verwendet Magnetrührer und Ölbad).

143) Diplomarbeit G.Hofmann, Univ. Erlangen-Nbg.1967.

Erst dann läßt man unter Stickstoffschutz das halbe Äquivalent an ω,ω' -Dibromalkan langsam zutropfen. (Die erforderliche Anzahl von Millimolen des Dibromalkans wird vorher in der gleichen Anzahl von Millilitern an abs. Benzol gelöst, also 50 mMol in 50 ml etc.).

Der Beginn der Reaktion zeigt sich zunächst durch einen Farbumschlag der Flüssigkeitsfarbe von orange nach dunkelrot an (Umylidierung).

Kurz danach tritt eine Trübung der Lösung ein (Bildung der Phosphoniumsalze), jedoch kann das Ausfallen der Phosphoniumsalze oft merklich verzögert sein. Man kann aber die Auskristallisation durch Animpfen mit einigen Körnchen reinen Benzyl-triphenylphosphoniumbromids beschleunigen.

Ein Zeichen, daß die entstandenen Phosphoniumsalze nicht mehr emulgiert sind, sondern feinkristallin vorliegen, besteht darin, daß sich an der Glaswand am oberen Ende des Flüssigkeitsspiegels ein feiner heller Saum (von abgeschiedenen Phosphoniumsalzen) gebildet hat. Beim Auftreten dieses Zeichens sollte höchstens erst die Hälfte der Dibromalkanlösung zugetropft sein.

Nun muß das Rührwerk auf höchste Drehgeschwindigkeit eingestellt werden (aber so, daß das Rührstäbchen nicht zu "tanzen" beginnt!). Gleichzeitig wird die Ölbadtemperatur auf 80°C erhöht. Ist die gesamte Dibromidlösung zugetropft, wird auf das Schlenkrohr ein Quecksilberventil gesetzt.

(Ein Rückflußkühler kann zusätzlich verwendet werden, ist aber nicht nötig, wenn die Ölbadtemperatur so eingestellt wird, daß die Reaktionslösung knapp unter der Siedetemperatur bleibt.)

Nach der Kontrolle, ob die Ölbadtemperatur konstant bleibt und der Rührvorgang ungestört verläuft, läßt man über nacht ausreagieren.

Nach spätestens 24 Stunden wird die Reaktion beendet. (Bei Ringschlußreaktionen mit Benzylden-triphenylphosphoran wird die Ylidlösung niemals vollständig entfärbt; sie bleibt immer leicht orange.)

Nach dem Abkühlen wird das Phosponiumsalmge-misch abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet.

4.1.1. Umsetzung mit 1.2-Dibromäthan.

Im Folgenden wird die Natriumamidmethode Methode A und die Tertiärbutylatmethode Methode B genannt.

a) läßt man zu einer nach Methode A erzeugten ben-zolischen Benzyldidlösung 9.4g (50 mMol) in 50 ml abs. Benzol gelöstes 1.2-Dibromäthan zutropfen, so erhält man ein 1:1-Gemisch aus 1-Phenyl-cyclo-propyl-triphenylphosphoniumbromid und Benzyl-tri-phenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 39.5g = 88.7%.

b) Man läßt 4.7g (25 mMol) 1.2-Dibromäthan in 25 ml abs. Benzol mit nach Methode B hergestellten Benzy-liden-triphenylphosphoran reagieren und erhält das-selbe Salzgemisch in Ausbeuten von 13.0g = 58.4%.

4.1.2. Umsetzung mit 1.3-Dibrompropan.

a) 100 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran nach A ergeben mit 10.1g (50 mMol) 1.3-Dibrompropan ein 1:1-Phosponiumsalmgemiach von 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosponiumbromid und Benzyltriphenylphosponiumbromid in Ausbeuten von 42.0g = 92.6%.

b) Das gleiache Salzgemisch entsteht aus 50 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran nach B und 5.1g (25 mMol) 1.3-Dibrompropan in Ausbeuten von 16.7g = 73.4%.

4.1.3. Umsetzung mit 1.4-Dibrombutan.

a) 10.8g 1.4-Dibrombutan (50 mMol) und 100 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran nach A reagieren zu einem 1:1-Salzgemisch von 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosponiumbromid und Benzyl-triphenylphosponiumbromid in Ausbeuten von 42,9g = 93.3%.

b) Das gleiache Salzgemisch erhält man aus 50 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran nach B und 5.4g 1.4-Dibrombutan (25 mMol) in Ausbeuten von 17.3g = 75.2%.

4.1.4. Umsetzung mit 1.5-Dibrompentan.

a) Aus 100 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran nach A und 11.5g 1.5-Dibrompentan (50 mMol) entstehen im 1:1-Salzgemisch 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosponiumbromid und Benzyl-triphenyl-

phosphoniumbromid in Ausbeuten von 43.1g = 92.4%.

b) Dasselbe Salzgemisch ergibt die Reaktion von 50 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran nach B mit 5.8g (25 mMol) 1.5-Dibrompentan in Ausbeuten von 15.8g = 67.8%.

4.1.5. Umsetzung mit 1.6-Dibromhexan.

a) Setzt man 100 mMol Benzylid nach A mit 12.2g 1.6-Dibromhexan (50 mMol) um, so erhält man kein Phosphoniumsalzgemisch, sondern das 1.8-Diphenyl-octanylen-(1.8)-bis-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 41.8g = 88.3%.

b) Das gleiche diquartäre Phosphoniumsalz erhält man bei der Umsetzung von 6.1g 1.6-Dibromhexan (25 mMol) mit 50 mMol Benzyliden-triphenylphosphoran in Ausbeuten von 15.3g = 64.6%.

Das nach beiden Methoden dargestellte Produkt ist kristallin und farblos, jedoch nicht zu reinigen.

Schmelzpunkt (unscharf): 167-170°C.

Analyse: $C_{56}H_{54}P_2Br_2$ MG: 948.83

ber.: C 70.89% H 5.74%

gef.: C 68.75% H 5.92%

4.1.6. trans,trans-1.2.9.10-Tetrapenyl-deca-
dien-(1.9).

23.7g (25 mMol) des nach 4.1.5. hergestellten rohen Bisphosphoniumsalzes wurden nach der Natriumamidmethode in das Bisylid überführt und dieses mit 5g Benzaldehyd (45 mMol) umgesetzt. Das Bisylid war nicht gut in Benzol löslich und konnte auch nicht durch Nachdigerieren mit heißem Benzol vollständig in Lösung gebracht und abfiltriert werden. Daher wurde der Benzaldehyd im Unterschuß dazugegeben.

Die Carbonylolefinierung war bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten beendet (Entfärbung der tiefroten Ylidlösung).

Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Rückstand mit Äther aufgeschlämmt bzw. digeriert. Über einen Trichter mit Faltenfilter wurde der ätherlösliche Teil auf eine Säule mit basischem Aluminiumoxid gegossen, der ätherunlösliche Teil dagegen zum übrigen Ätherunlöslichen zurückgegeben.

Nach Digerieren der gesammelten Rückstände mit neuem Äther und mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur konnte anschließend mit reinem Äther weitereluiert werden.

Die Eluation des Kohlenwasserstoffes ließ sich gut verfolgen, da er in dem Moment, da das Eluat in das Auffanggefäß eintropfte, sofort auskristallisierte. Als keine Auskristallisation mehr erfolgte, konnte die Eluation abgebrochen werden.

Nach dem Abfiltrieren und Trocknen hatte das Rohprodukt einen Schmelzpunkt von 94-95°C. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhöhte ihn auf 97°C. Es konnten 3.8g = 25.4% des reinen Produktes erhalten werden. Die Substanz bildet farblose Kristalle.

Analyse: $C_{34}H_{34}$ MG: 442.64

ber.: C 92.26% H 7.74%

gef.: C 92.46% H 7.57%

Massenspektrum: M^+ bei 442 ME.

NMR-Spektrum: Phenylprotonen bei 2.6 τ

olefinische Protonen bei 3.23 τ (s)

Methylenprotonen: $-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$ bei 8.75 τ (s)

$\overset{\varnothing}{=C}-\underline{CH_2}-$ bei 7.33 τ (s mit Schulter bei 7.46 τ)

4.2. Verseifung der Phosphoniumsalzgemische.

Allgemeinvorschrift.

Zwischen 14.0 und 19.0g an Phosphoniumsalzgemischen (keine genormten molaren Mengen) wurden mit überschüssigem Natriumhydroxid (10 Natronplätzchen) und 200 ml Wasser in einen 500ml-Rundkolben gegeben.

Die anschließende Verseifung ließ sich mit einer Wasserdampfdestillation koppeln. Die Reaktion war nach etwa 20 Minuten beendet.

Anschließend wurde das Kohlenwasserstoffgemisch, ohne nachzuäthern, in einem Mikroscheidetrichter vom Wasser abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Kohlenwasserstoffe konnten nach der Trocknung abdekantiert und analytisch gaschromatografiert werden. (6m-Säule mit 5% DÄGS/Chromosorb W, Säulentemperatur 100°C, Trägergas Helium, Druck 5 at, Strömungsgeschwindigkeit 20 ml/min, Split 1:10).

4.2.1. Verseifung des 1-Phenyl-cyclopropyl/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemisches.

14.0g des nach 4.1.1. hergestellten Salzgemisches (15.7 mMol) wurden verseift und ergaben 2.3g = 69.7% an Kohlenwasserstoffgemisch. Eine gaschromatische Auswertung ergab, daß Toluol und Phenylcyclopropan im molaren Verhältnis von 1.06 : 1.00 vorlagen.

4.2.2. Verseifung des 1-Phenylcyclobutyl/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemisches.

Analog wurden 15.0g des nach 4.1.2. hergestellten Salzgemisches (16.6 mMol) verseift, worauf 2.7g = 72.6% an Kohlenwasserstoffgemisch entstand. Eine Auswertung des Gaschromatogrammes zeigte, daß Toluol und Phenylcyclobutan im molaren Verhältnis von 1.04 : 1.00 vorlagen.

4.2.3. Verseifung des 1-Phenylcycloentyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemisches.

Durch Verseifen von 15.0g des nach 4.1.3. hergestellten Salzgemisches (16.3 mMol) wurden 3.0g = 77.3% an Kohlenwasserstoffgemisch erhalten.

Die Auswertung des Gaschromatogrammes ergab ein molares Verhältnis von Toluol zu Phenylcyclopentan von 1.05 : 1.00.

4.2.4. Verseifung des 1-Phenylcyclohexyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemisches.

Durch Verseifen von 19.0g = 20.4 mMol des nach 4.1.4. hergestellten Salzgemisches ließen sich 4.1g an Kohlenwasserstoffgemisch (79.8%) gewinnen. Die gaschromatografische Auswertung ergab ein Vorliegen von Toluol und Phenylcyclohexan im molaren Verhältnis von 1.04 : 1.00.

4.3. Trennung der 1-Phenylcycloalkyl-/Benzyl-triphenylphosphoniumbromid-Gemische.

Die nach 4.1.1. bis 4.1.4. hergestellten Phosphoniumbromidgemische lassen sich wegen ihrer unterschiedlichen Löslichkeit ihrer beiden Komponenten in Acetonitril trennen.

Allgemeinvorschrift.

Man löst etwa 90% des Salzgemisches in siedendem Acetonitril und kühlt anschließend im Eis-Koch-

salzgemisch. Das quantitativ ausfallende Benzyl-triphenylphosphoniumbromid wird abfiltriert, einmal aus Methanol/Essigester umgefällt und hat dann einen Schmelzpunkt von 278-279°C (Literatursmp.¹³⁶): 280.5°C).

Anschließend wird (mit Ausnahme des 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromids, s. 4.3.4.) das Filtrat unter Umrühren und Anreiben solange mit Äther versetzt, bis das 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromid kristallin ausgefallen ist und sich an der Eintropfstelle keine Trübung mehr bildet. Nach zweimaligem Umfällen mit Acetonitril/Äther liegt das 1-Phenylcycloalkylphosphoniumsalz rein vor. Es muß, je nach Schmelzpunkt, zwischen 100 und 150°C im Vakuum mehrere Stunden getrocknet werden.

4.3.1. 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid.

15g nach 4.1.1. hergestelltes Salzgemisch (16.8 mMol) ergeben nach der Auftrennung in seine beiden Komponenten und deren Reinigung 6.5g = 89.2% Benzyltriphenylphosphoniumbromid vom Schmelzpunkt 278-279°C und 4.9g = 63.5% 1-Phenylcyclopropyltriphenylphosphoniumbromid vom Schmelzpunkt 269-271°C. Das reine Phenylcyclopropylphosphoniumsalz ist eine farblose kristalline Substanz.

Analyse: $C_{27}H_{24}PBr$ MG: 459.38

ber.:	C	70.60%	H	5.27%
gef.:	C	70.56%	H	5.34%

4.3.2. 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosphonium-
bromid.

15.0g (16.6 mMol) des nach 4.1.2. hergestellten Salzgemisches ergeben nach der Trennung und Reinigung der Komponenten 6.6g = 92.3% Benzyltriphenylphosphoniumbromid vom Smp. 278-279°C und 5.4g = 69.0% 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid. Das reine Phenylcyclobutylphosphoniumsalz ist farblos kristallin und hat einen Schmelzpunkt von 203-205°C.

Analyse: $C_{28}H_{26}PBr$ MG: 473.46

ber.: C 71.03 H 5.54%
gef.: C 70.99 H 5.63%

4.3.3. 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphonium-
bromid.

15.0g = 16.3 mMol des nach 4.1.3. hergestellten Salzgemisches ergeben nach der Trennung und Reinigung der Komponenten 6.6g = 93.4% Benzyltriphenylphosphoniumbromid mit einem Schmelzpunkt von 278-279°C und 5.5g = 69.4% an 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid vom Schmelzpunkt 146-148°C. Das reine Phenylcyclopentylphosphoniumsalz ist eine farblose kristalline Substanz.

Analyse: $C_{29}H_{28}PBr$ MG: 487.53

ber.: C 71.45% H 5.79%
gef.: C 71.64% H 5.65%

4.3.4. 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphonium- bromid.

Das nach 4.1.4. erhaltene Salzgemisch muß bei der Auftrennung in seine Komponenten etwas anders als nach dem üblichen Schema behandelt werden:

15.0g des Salzgemisches (16.1 mMol) werden wie üblich zu 90% in siedendem Acetonitril gelöst und im Eis-Kochsalz-Bad gekühlt.

Nach Abtrennung und Reinigung des Benzyltriphenylphosphoniumbromids (6.3g = 90.5% vom Schmelzpunkt 278-279°C) wird das Filtrat mit Benzol auf das vierfache Volumen verdünnt. Anschließend wird tropfenweise unter kräftigem Rühren solange Äther zugegeben, bis eine Trübung der Flüssigkeit auftritt.

Nun darf kein weiterer Äther zugegeben werden, weil sonst das Phosphoniumsalz sich als Öl abscheidet.

Durch kräftiges Anreiben bringt man das Produkt zur Ausfällung. Das in Ausbeuten von 4.9g = 60.8% erhaltene Phenylcyclohexylphosphoniumsalz ist farblos kristallin, jedoch nicht ganz sauber. Es besitzt einen unscharfen Schmelzpunkt von 141-144°C.

Es kann nicht umgefällt oder umkristallisiert werden.

4.3.5. 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphonium-jodid.

2.0g des rohen 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromids (4.0 mMol) werden in einem heißen Methanol/Wassergemisch gelöst und mit einer gesättigten Natriumjodidlösung als Jodid ausgefällt. Das Phosphoniumjodid fällt als gelber flockiger Niederschlag aus. Nach zwei- bis dreimaligem Umfällen aus Methanol/Essigester wird die Substanz in farblosen (lichtempfindlichen) Kristallen in Ausbeuten von 1.7g = 72.2% erhalten. Die Reinsubstanz schmilzt bei 146-148°C.

Analyse: $C_{30}H_{30}PJ$ MG: 548.46

ber.: C 65.70% H 5.51%

gef.: C 65.38% H 5.85%

4.4. Verseifung der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Allgemeinvorschrift:

Jeweils 5.0g der nach 4.3.1. bis 4.3.4. dargestellten 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide wurden mit Natronlauge verseift. Die entstandenen Phenylcycloalkane wurden mit Wasserdampf übergetrieben, ausgethert und nach Trocknen und Abziehen des Äthers destilliert.

4.4.1. Phenylcyclopropan.

Aus 5.0g 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid (10.9 mMol) konnten 0.7g = 54.0% Phenylcyclopropan gewonnen werden.

Kp₁₄: 55-60°C

Kp₁₃Lit.¹⁴⁴⁾: 60-61°C

Analyse:

C₉H₁₀

MG: 118.18

ber.: C 91.47% H 8.53%

gef.: C 91.85% H 8.54%

4.4.2. Phenylcyclobutan.

Aus 5.0g 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid (10.5 mMol) ließen sich 0.8g = 57.2% Phenylcyclobutan gewinnen.

Kp₁₄: 76-81°C

Kp₄₁Lit.¹⁴⁵⁾: 101-102°C

Analyse:

C₁₀H₁₂

MG: 132.21

ber.: C 90.85% H 9.15%

gef.: C 91.26% H 9.17%

144) F.H.Case, J.Amer.Chem.Soc. 56, 715 (1934).

145) M.T.Rogers, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2544 (1947).

4.4.3. Phenylcyclopentan.

5.0g (10.3 mMol) 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid wurden zu Phenylcyclopentan verseift.

Ausbeute: 0.9g = 60.0% d.Th.

Kp₁₄: 96-100°C

Kp₁₈Lit.¹⁴⁵⁾: 102-102.6°C

Analyse:

C₁₁H₁₄.

MG: 146.23

ber.: C 90.35% H 9.65%

gef.: C 91.20% H 9.40%

4.4.4. Phenylcyclohexan.

5.0g (10.0 mMol) 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid wurden zu Phenylcyclohexan verseift.

Ausbeuten: 0.9g = 56.3% d.Th.

Kp₁₄: 103-107°C

Kp₁₃Lit.¹⁴⁶⁾: 107°C

Analyse:

C₁₂H₁₆

MG: 160.26

146) J.H.Simons u.S.Archer, J. Am. Chem. Soc. 60, 2952 (1938).

ber.:	C	89.94%	H	10.06%
gef.:	C	89.64%	H	10.10%

4.4.5. 1.8-Diphenyloctan.

Vom nach 4.1.5. hergestellten 1.8-Diphenyloctan-nylen-(1.8)-bis-triphenylphosphoniumbromid wurden 5.0g = 5.27 mMol zu 1.8-Diphenyloctan verseift.

Ausbeute: 0.8g = 57.2% d.Th.

Kp₁₄(Kugelrohr): 210-220°C

Kp_{0.5}Lit.⁹⁵⁾: 135°C

Analyse:

C₂₀H₂₆

MG: 266.43

ber.:	C	90.16%	H	9.84%
gef.:	C	90.30%	H	9.92%

4.5. Pyrolyse der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide mit Natriumbenzoat.

Allgemeinvorschrift:

Von den nach 4.3.2. bis 4.3.4. dargestellten 1-Phenylcycloalkylphosphoniumbromiden wurden jeweils 10 mMol mit 2.0g (13.9 mMol) sehr gut getrocknetem Natriumbenzoat innig vermischt und pyrolysiert.

Die Pyrolysetemperatur sollte mindestens 50°C über dem Schmelzpunkt des Phosphoniumsalzes sein. Als Pyrolyseapparatur wurde ein nicht rotierendes Kugelrohr mit angeschlossener Kühlfalle, als Pyrolysegefäß ein 50 ml-Rundkolben benutzt. Er muß gut mit Glaswolle verschlossen werden, weil sonst das Salzgemenge in das angeschlossene Vakuum verstäubt. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Pyrolyseapparatur wird so aufgebaut, daß der Rundkolben innerhalb des Heizofens im Luftbad liegt. Der Ofen wird mit einem Bunsenbrenner erhitzt.

Sobald das Salzgemenge zu schmelzen beginnt, wird die Kugelrohrapparatur alle paar Minuten von Hand um 90° gedreht (die Schliffe müssen gut gefettet sein, damit sich die Kühlfalle nicht mitdreht), damit das Salzgemenge gleichmäßig erhitzt wird.

Ist die Pyrolysetemperatur erreicht, beginnt zuerst das Cycloolefin überzugehen, das sich in der Kühlfalle sammelt. Anschließend werden auch Benzoesäure und Triphenylphosphin übergetrieben.

Das Triphenylphosphin sammelt sich in der ersten und zweiten Kugel, während die Benzoesäure bis zur dritten Kugel sublimiert. (diese sollte gut mit Eiswasser gekühlt werden, weil sonst die Benzoesäure bis in die Kühlfalle hineinsublimiert).

Das in der Kühlfalle aufgefangene Cycloalken wird durch Destillation im rotierenden Kugelrohr gereinigt.

Die Benzoesäure und das Triphenylphosphin werden gemeinsam in Äther aufgenommen und mit gesättigter

Sodalösung entsäuert. Dadurch geht die Benzoesäure als Natriumsalz in die wäßrige Phase.

Die ätherische Phase wird getrocknet und mit 2-3 ml Methyljodid versetzt. Nach dem Anreiben mit einem Glasstab beginnt das Methyltriphenylphosphoniumjodid sofort auszufallen. Um die Fällung zu vervollständigen, muß das Gefäß (am besten ein Kölbchen) gut verschlossen unter Lichtabschluß einen Tag lang verwahrt werden.

Das so erhaltene Methyltriphenylphosphoniumjodid wird abfiltriert, getrocknet und ausgewogen. Die ausgewogene Salzmenge (in Gramm) wird mit dem Faktor 24.7 multipliziert und ergibt so die Ausbeute an Triphenylphosphin in Prozent.

Das Methyltriphenylphosphoniumjodid sollte einen Schmelzpunkt von 182-183°C besitzen.

Die Benzoesäure wird durch Ansäuern der wäßrigen Phase und einmaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser erhalten. Nach der Trocknung wird die Benzoesäure ausgewogen; die Auswaage (in Gramm) wird mit dem Faktor 82 multipliziert und ergibt so die Ausbeute in Prozent.

Die Benzoesäure sollte einen Schmelzpunkt von 103-105°C besitzen (der Literaturschmelzpunkt¹⁴⁷⁾ liegt bei 122.5°C, jedoch genügen kleinste Verunreinigungen, um eine starke Depression des Schmelzpunktes herbeizuführen).

4.5.1. 1-Phenylcyclohexen.

5.0g 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid

147) L.u.A.Kofler, Thermomikromethoden, 3. Aufl.
Weinheim 1954.

(10 mMol) und 2.0g Natriumbenzoat (13.7 mMol) werden bei 215-220°C/0.2 Torr pyrolysiert (es darf auch höheres Vakuum angelegt werden).

Es ließen sich folgende Produkte isolieren:

Triphenylphosphin: 69.3% (= 2.8g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 182-183°C).

Benzoessäure: 0.8g = 65.5% Smp. 103-104°C.

1-Phenylcyclohexen: 0.9g = 57.0% d.Th.

Kp₁₄: 120-125°C Kp₁₄^{Lit.¹⁴⁸⁾: 125-126°C}

Analyse: C₁₂H₁₄ MG: 158.24

ber.: C 91.08% H 8.92%

gef.: C 91.23% H 9.14%

4.5.2. 1-Phenylcyclopenten.

4.9g 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid (10 mMol) und 2.0g Natriumbenzoat (13.7 mMol) wurden bei 250°C/0.2 Torr thermisch zer-
setzt.

148) W.Hückel u.H.Bretschneider, Liebigs Ann.Chem.
540, 177 (1939).

Dabei ließen sich folgende Produkte isolieren:

Triphenylphosphin: 74.3% (= 3.0g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

Benzoessäure: 0.8g = 65.5% Smp. 102-104°C.

1-Phenylcyclopenten: 0.9g = 62.5% d.Th.

Kp₁₄: 100-110°C Kp₃₀ Lit.¹⁴⁹⁾: 124.5-125.5°C

Analyse: C₁₃H₁₆ MG: 144.21

ber.: C 91.61% H 8.39%

gef.: C 92.05% H 8.50%

4.5.3. 1-Phenylcyclobuten.

4.7g 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid (10 mMol) und 2.0g Natriumbenzoat (13.7 mMol) wurden bei 270°C/0.2 Torr pyrolysiert.

Dabei ließen sich folgende Pyrolyseprodukte gewinnen:

Triphenylphosphin: 64.3% (= 2.6g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 182-183°C).

Benzoessäure: 0.7g = 57.4% Smp. 103-105°C.

149) J. Dupont u. P. Chavanne, Bl. Soc. Chim. Belg. 42, 538 (1933).

1-Phenylcyclobuten: 0.6g = 46.3% d.Th.

Die Substanz wurde nicht destilliert; ihre Identifizierung ließ sich mittels NMR-Analyse erreichen:

cyclisch-olefinisches Proton bei 3.85 τ (t),
cyclische Methylenprotonen bei 7.3 τ (m) und
7.55 τ (m) im Verhältnis 1:1,
Phenylprotonen bei 2.8 τ .

Die Substanz polymerisiert innerhalb von zwei Tagen, auch unter Luftabschluß zu einem gelben Gelee.

4.6. Pyrolyse von 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid mit Natriumformiat.

4.9g 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid (10 mMol) wurden mit 1.0g Natriumformiat (14.7 mMol, vorher gut i.V. getrocknet) bei 250°C/Normaldruck der Pyrolyse unterworfen.

Durch gemeinsames Aufnehmen in Äther und anschließender Entsäuerung mit gesättigter Soda-lösung ließen sich Ameisensäure und Cycloolefin trennen. Die ätherische Phase wurde getrocknet, der Äther abgezogen und das 1-Phenylcyclopenten destilliert.

Durch Anlegen eines Vacuums von 0.2 Torr und Aufheizen auf 200°C ließ sich anschließend aus dem

Pyrolysegefäß noch das Triphenylphosphin in die Kugelrohrapparatur übertreiben.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 63.4% (= 2.6g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

1-Phenylcyclopenten: 0.8g = 56.6% d.Th.

Das Produkt war identisch mit der nach 4.5.2. erhaltenen Substanz.

4.7. Pyrolyse der 1-Phenylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide unter Vorschaltung von Calciumoxid.

Allgemeinvorschrift:

Die Pyrolyseapparatur setzt sich zusammen aus einem 50 ml-Rundkölbchen (Pyrolysegefäß), einer Doppelkugel, zwei weiteren Kugeln und einer Kühlfalle. So zusammengesetzt, kann die Pyrolyseapparatur an ein Ölvakuum und einen Heizofen angeschlossen werden.

Die Doppelkugel besitzt an beiden Enden Kerne (14.5 Normalschliff), die in die Hülsen der dritten Kugel und des Kölbchens passen.

Die Doppelkugel wurde deshalb konstruiert, weil deren einer, gänzlich mit Calciumoxid gefüllter Teil, innerhalb der Heizzone sein muß. (Der schlifflose "Steg" der Doppelkugel entspricht

dem langen Steg der ersten Kugel der üblichen Kugelrohrapparaturen.) Dadurch kann das bei der Pyrolyse entstehende Triphenylphosphin ungehindert in den außerhalb des Heizofens liegenden Teil der Doppelkugel fließen.

Der mit Calciumoxid gefüllte Teil der Doppelkugel muß an beiden Enden mit Glaswolle verschlossen werden, einerseits, damit sich Calciumoxid und Phosphoniumsalz nicht mischen können, andererseits, damit nicht das Calciumoxid in das Vakuum verstäubt. Es ist zu empfehlen, das mit dem Phosphoniumsalz gefüllte Kölbchen ebenfalls mit Glaswolle abzudichten.

Ansonsten gelten die gleichen Bedingungen wie bei 4.5. Der einzige Unterschied dazu besteht, daß das Cycloolefin vom mitentstandenen Wasser durch Ausäthern abgetrennt wird. Die getrocknete Ätherphase wird durch Zugabe einiger Tropfen Methyljodid auf evtl. mitgerissenes Triphenylphosphin geprüft.

4.7.1. 1-Phenylcyclohexen.

5.0g 1-Phenylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid (10 mMol) wurden bei 220°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 71.7% (= 2.9g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-183°C).

1-Phenylcyclohexen: 0.9g = 57.0% d.Th.

Das NMR-Spektrum war identisch mit dem nach 4.5.1. hergestellten und isolierten 1-Phenylcyclohexen.

4.7.2. 1-Phenylcyclopenten.

4.9g 1-Phenylcyclopentyl-triphenylphosphonium-bromid (10 mMol) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid thermisch zersetzt.

Pyrolysebedingungen: 250°C/0.2 Torr.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 71.7% (= 2.9g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 182-183°C).

1-Phenylcyclopenten: 0.8g = 56.6% d.Th.

Die Substanz war mit der nach 4.5.2. hergestellten Verbindung identisch.

4.7.3. 1-Phenylcyclobuten.

4.7g 1-Phenylcyclobutyl-triphenylphosphonium-bromid (10 mMol) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 270°C/0.2 Torr der Pyrolyse unterworfen.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 66.8% (= 2.7g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

1-Phenylcyclobuten: 0.7g = 53.8% d.Th.

Kp₁₄ (Kugelrohr): 100-110°C Kp₅ Lit.¹⁰⁴): 97-99°C

Die Auswertung des NMR-Spektrums ergab, dass das 1-Phenylcyclobuten mit 7.3% Phenopren (Störpeaks bei 3.7 τ und 4.8 τ) verunreinigt war.

4.7.4. 1-Phenylcyclopropen.

4.6g 1-Phenylcyclopropyl-triphenylphosphonium-bromid (10 mmol) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert.

Pyrolysebedingungen: 320°C/0.2 Torr.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 56.8% (= 2.3g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

1-Phenylcyclopropen: 0.4g = 34.5% d.Th.

Kp₇₆₀ (Kugelrohr): 150-160°C.

Die Substanz ließ sich mittels NMR-Spektrum identifizieren:

Phenylprotonen(5) bei 2.80 τ

olefinisches Proton bei 3.78 τ (q)

Ringmethylenprotonen (2) bei 8.17 τ (d) J_{AB} = 5.3 Hz.

Die Substanz polymerisiert, auch unter Luftabschluß nach einem Tag zu einem bräunlichen Gelee.

5. Aufbau α -n-alkylsubstituierter Cycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Als Ausgangsphosphoniumsalze wurden verwendet:

n-Propyl-, n-Butyl-, n-Pentyl- und n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid.

Die Phosphoniumsalze wurden jeweils im 50 mmol-Maßstab nach der Kaliumtertiärbutylatmethode nach 2.2. (Methode B) in die entsprechenden n-Alkyliden-triphenylphosphorane umgewandelt und mit den ω, ω' -Dibromalkanen umgesetzt.

Auf diese Weise ließen sich die α -substituierten Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromide im 1:1-Gemisch mit den Ausgangsphosphoniumbromiden herstellen.

Die jeweiligen Phosphoniumsalzgemische konnten nicht in ihre Komponenten aufgetrennt werden und mußten daher im Gemisch der Pyrolyse unterworfen werden.

5.1. Umsetzung von n-Propyliden-triphenylphosphoran mit ω, ω' -Dibromalkanen.

Jeweils 50 mmol n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid wurden nach Methode B in das Phosphoran überführt und mit 25 mmol ω, ω' -Dibromalkan umgesetzt. Die Arbeitsvorschrift ist dieselbe, wie unter 4.1. angegeben.

5.1.1. Umsetzung mit 1.3-Dibrompropan.

50 mMol n-Propyliden-triphenylphosphoran nach B ergeben mit 5.1g 1.3-Dibrompropan (25 mMol) ein 1:1-Salzgemisch von 1-Äthylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 13.8g = 68.0% d.Th.

5.1.2. Umsetzung mit 1.4-Dibrombutan.

Aus 50 mMol nach B hergestelltem n-Propyliden-triphenylphosphoran und 5.4g (25 mMol) 1.4-Dibrombutan entsteht ein 1:1-Salzgemisch von 1-Äthylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 14.8g = 71.8% d.Th.

5.1.3. Umsetzung mit 1.5-Dibrompentan.

50 mMol nach B hergestelltes n-Propyliden-triphenylphosphoran reagiert mit 5.8g 1.5-Dibrompentan (25 mMol) zu einem 1:1-Salzgemisch von 1-Äthylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 13.9g = 65.2% d.Th.

5.1.4. Umsetzung mit 1.6-Dibromhexan.

50 mMol nach B hergestelltes n-Propyliden-triphenylphosphoran ergibt mit 6.1g 1.6-Dibromhexan (25 mMol) ein dicuartäres Phosphoniumsalz, das 1.8-Diäthyl-octanylen-(1.8)-bis-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 11.3g = 53.3%.

Das Bisphosphoniumsalz fällt als zähe Schmiere aus, kann jedoch durch Animpfen mit n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid (Fremdankeimung) zur Kristallisation gebracht werden.

Das Bisphosphoniumsalz konnte weder durch Umkristallisieren, noch durch Umfällen gereinigt werden; seine Existenz konnte jedoch durch Pyrolyse in das Dodecadien-(3.9) (s. 6.1.4.) bewiesen werden.

5.2. Umsetzung von n-Butyliden-triphenylphosphoran mit ω,ω' -Dibromalkanen.

Jeweils 50 mMol n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid (20.0g) wurden nach der Methode B in das n-Butyliden-triphenylphosphoran übergeführt und mit 25 mMol ω,ω' -Dibromalkan umgesetzt. Sämtliche entstehenden Phosphoniumsalzgemische fallen als zähe Schmier aus, können jedoch durch Animpfen mit n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid zur Kristallisation gebracht werden.

5.2.1. Umsetzung mit 1.3-Dibrompropan.

50 mMol n-Butyliden-triphenylphosphoran nach B ergeben mit 5.1g 1.3-Dibrompropan (25 mMol) ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Propylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 14.2g = 67.4% d.Th.

5.2.2. Umsetzung mit 1.4-Dibrombutan.

Aus 50 mMol n-Butyliden-triphenylphosphoran nach B und 5.4g 1.4-Dibrombutan (25 mMol) entsteht ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Propylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 16.0g = 75.2% d.Th.

5.2.3. Umsetzung mit 1.5-Dibrompentan.

50 mMol n-Butyliden-triphenylphosphoran nach B und 5.8g 1.5-Dibrompentan (25 mMol) ergeben ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Propylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 13.0g = 60.0% d.Th.

5.3. Umsetzung von n-Pentyliden-triphenylphosphoran mit ω,ω' -Dibromalkanen.

50 mMol des nach 1.1. hergestellten n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromids (20.7g) werden nach Methode B in das Phosphoran überführt und mit jeweils 25 mMol ω,ω' -Dibromalkan umgesetzt.

Die ausfallenden Salzgemische müssen durch Animpfen mit n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid zur Kristallisation gebracht werden.

5.3.1. Umsetzung mit 1.3-Dibrompropan.

50 mMol n-Pentyliden-triphenylphosphoran nach B und 5.1g 1.3-Dibrompropan (25 mMol) ergeben nach ihrer Umsetzung ein 1:1-Salzgemisch aus 1-n-Butylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 13.7g = 63.3% d.Th.

5.3.2. Umsetzung mit 1.4-Dibrombutan.

Die Umsetzung von 50 mMol n-Pentyliden-triphenylphosphoran mit 5.4g 1.4-Dibrombutan (25 mMol) ergibt ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Butylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 15.4g = 70.0%.

5.3.3. Umsetzung mit 1.5-Dibrompentan.

Die Umsetzung von 50 mMol n-Pentyliden-triphenylphosphoran nach B mit 5.8g 1.5-Dibrompentan (25 mMol) ergibt ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Butylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 13.9g = 62.1% d.Th.

5.4. Umsetzung von n-Hexyliden-triphenylphosphoran mit ω, ω' -Dibromalkanen.

50 mMol des nach 1.2. gereinigten n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromids (21.4g) wurden nach Methode B in das n-Hexyliden-triphenylphosphoran überführt und jeweils mit 25 mMol ω, ω' -Dibromalkan umgesetzt.

Die in zähen Schmierem ausfallenden Phosphoniumsalzgemische müssen durch Animpfen mit n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid zur Kristallisation gebracht werden.

5.4.1. Umsetzung mit 1.3-Dibrompropan.

50 mMol nach B hergestelltes n-Hexyliden-triphenylphosphoran ergeben mit 5.1g 1.3-Dibrompropan (25 mMol) ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Pentylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 14.1g = 62.9% d.Th.

5.4.2. Umsetzung mit 1.4-Dibrombutan.

50 mMol Hexyliden-triphenylphosphoran nach B ergeben nach Umsetzung mit 5.4g 1.4-Dibrombutan (25 mMol) ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Pentyl-cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 16.2g = 71.4% d.Th.

5.4.3. Umsetzung mit 1.5-Dibrompentan.

Die Umsetzung von 50 mMol n-Hexyliden-triphenylphosphoran nach B mit 5.8g 1.5-Dibrompentan (25 mMol) gergibt ein 1:1-Salzgemisch von 1-n-Pentylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid und n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid in Ausbeuten von 14.6g = 63.5% d.Th.

6. Pyrolyse der n-Alkylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide unter Vorschaltung von Calciumoxid.

Allgemeinvorschrift:

Da die Phosphoniumbromidgemische nicht in ihre Komponenten auftrennbar waren, mußten sie gemeinsam der Pyrolyse unterworfen werden.

Dabei wurde die bei 5.7. beschriebene Calciumoxid-methode und Apparatur verwendet.

Für die thermische Zersetzung wurden 10+10 mMol an jeweiligem Phosphoniumsalzgemisch eingesetzt. (Die eingesetzten "10 mMol" an Salzgemisch werden als hundertster Teil eines aus 2 Mol Alkyli-dentriphenylphosphoran und 1 Mol ω,ω' -Dibromalkan zusammengesetzten imaginären Molekulargewichtes berechnet. Die Triphenylphosphinausbeute muß also auf 20 mMol bezogen werden. Man erhält sie in Prozent, indem man die Auswaage an Methyltriphenylphosphoniumjodid mit dem Faktor 12.4 multipliziert. Die Ausbeute der cyclischen Kohlenwasserstoffe muß jedoch auf 10 mMol bezogen werden.)

6.1. Pyrolyse der Äthylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Jeweils 10 mMol (Definition s.o.) der nach 5.1.1. bis 5.1.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemische werden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid thermisch zersetzt.

Unter diesen Bedingungen wird das n-Propyl-triphenylphosphoniumbromid nur zum geringen Teil mitzersetzt. (Der Smp. des n-Propyl-triphenylphosphoniumbromids liegt bei 240°C²⁶). Zwar tritt im Salzgemisch Schmelzpunktsdepression ein, jedoch zeigen die Triphenylphosphinausbeuten, daß das n-Propylphosphoniumsalz zum großen Teil unzer setzt bleibt.)

Das mit entstandene Propen ist ein Gas und entfernt sich daher von selbst beim Auftauen des Kühlfalleninhaltes.

Die cyclischen Kohlenwasserstoffe werden vom Wasser durch Ausäthern abgetrennt.

6.1.1. Pyrolyse von 1-Äthylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol des nach 5.1.1. hergestellten Phosphonium-Salzgemisches (8.1g) wurden bei 250°C/0.2 Torr pyrolysiert.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 42.1% (= 3.4g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

Kohlenwasserstoff: 0.5g = 61.0% d.Th.

Kp₇₆₀(Kugelrohr): 70-80°C.

Die Substanz konnte nicht identifiziert werden. Sie verwandelt sich nach einigen Tagen in ein hochviskoses, gelbstichiges Öl.

6.1.2. Pyrolyse von 1-Äthylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol (8.2g) des nach 5.1.2. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr thermisch zersetzt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 52.1% (= 4.2g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

Äthylcyclopenten-1 : 0.7g = 72.9% d.Th.

Kp₇₆₀: 100-105°C Kp₇₆₀^{lit. 150)}: 106.5-107°C.

NMR-Spektrum: olefinisches Proton für endocyclische Doppelbindung bei 4.75 τ (t).

6.1.3. Pyrolyse von 1-Äthylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mmol des nach 5.1.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.4g) wurden bei 250°C/0.2 Torr pyrolysiert.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 50.7% (= 4.1g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-183°C).

Fohlenwasserstoffe (Hauptprodukt Äthylcyclohexen-1):
0.8g = 72.7% d.Th.

Kp₇₆₀: 130-135°C Kp₇₆₀^{lit. 151)}(Äthylcyclohexen-1):
137°C.

150) H. Adkins u. A. K. Roebuck, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4044 (1948).

151) F. K. Signaio u. P. L. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 55, 3326, 3329, 3331 (1933).

Eine Auswertung des NMR-Spektrums ergab, daß das Saytzeffprodukt (olefinisches Proton für eine endocyclische Doppelbindung bei 4.65 τ (s)) zu 85.7%, das Hofmannprodukt (olefinisches Proton für eine exocyclische Doppelbindung bei 5.05 τ (t)) zu 14.3% vorliegt.

6.1.4. Pyrolyse des 1.8-Diäthyl-octanylen-(1.8)-bis-triphenylphenylphosphoniumbromids.

10 mmol des nach 5.1.4. hergestellten rohen Bis-phosphoniumsalzes (8.5g) wurden bei 280°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 38.4% (= 3.1g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 180-181°C.

Decadien-(3.9) : 0.4g = 24.1% d.Th.

Die Auswertung des NMR-Spektrums ergab, daß das trans,trans-Isomere (olefinische Protonen bei 4.72 τ (m)) zu etwa 73% als Hauptprodukt vorlag.

6.2. Pyrolyse der 1-n-Propylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Jeweils 10 mMol der nach 5.2.1. bis 5.2.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemische wurden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert. Die mitentstandenen Butene sind bei Raumtemperatur gasförmig, konnten also leicht von den übrigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden. Wiederum fielen die schlechten Ausbeuten an Triphenylphosphin auf.

6.2.1. Pyrolyse von 1-n-Propylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol des nach 5.2.1. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.4g) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr der Pyrolyse unterworfen.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 45.8% (= 3.7g an Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

Kohlenwasserstoffe: 0.6g = 62.6% d.Th.

Die Substanz wurde durch Ausfrieren vom Wasser getrennt und nicht destilliert.

Jedoch konnten aus dem NMR-Spektrum durch Peak-flächenberechnung der olefinischen Protonen (2-substituiertes Butadien bei 4.0 τ und 5.1 τ , cis,trans-1.2-substituiertes Äthen bei 4.3 τ und 4.8 τ) die Bestandteile berechnet werden:

1-Cyclobutyl-2-methyl-äthen: cis 17.7%, trans 70.6%
2-n-Propylbutadien: 11.7%.

6.2.2. Pyrolyse von 1-n-Propylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol des nach 5.2.2. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.5g) wurden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid thermisch zer-
setzt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 50.7% (= 4.1g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 180-181°C).

n-Propylcyclopenten-1 : 0.8g = 72.7% d.Th.

Kp₇₆₀: 125-130°C Kp₇₆₀^{lit. 152)}: 131.1°C.

Analyse: C₈H₁₄ MG: 110.20

ber.:	C	87.19%	H	12.81%
gef.:	C	86.81%	H	12.71%

NMR: olefinisches Proton einer endocyclischen
Doppelbindung bei 4.75 τ (t).

152) A.F. Plate u. A.A. Melnikow, Zhur' Obsheei Khim
29, 1064 (1959). Chem. Abstr. 1960, 1347.

6.2.3. Pyrolyse von 1-n-Propylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mmol des nach 5.2.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.7g) wurden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 52.0% (= 4.2g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-183°C).

Kohlenwasserstoffe: 0.7g = 56.5% d.Th.
(Hauptprodukt n-Propylcyclohexen-1)

Kp_{76C}: 150-155°C Kp_{76C}lit.¹⁵¹⁾(n-Propylcyclohexen-1):
156°C.

Analyse: C₉H₁₆ MG: 124.23

ber.: C 87.02% H 12.98%

gef.: C 86.97% H 12.90%

Eine Auswertung des NMR-Spektrums ergab, daß das Saytzeffprodukt (olefinisches Proton einer endocyclischen Doppelbindung bei 4.65 τ (s)) zu 77.8%, das Hofmannprodukt (olefinisches Proton einer exocyclischen Doppelbindung bei 5.05 τ (t)) zu 22.2% vorliegt.

6.3. Pyrolyse der 1-n-Butylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Jeweils 10 mmol der nach 5.3.1 bis 5.3.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemische wurden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid der Pyrolyse unterworfen.

Die entstandenen Olefine durch Ausäthern vom Wasser abgetrennt. Die mitentstandenen Pentene ließen sich zusammen mit dem Äther (ähnliche Siedepunkte) abdestillieren.

Die Ausbeuten an Triphenylphosphin lagen diesmal wesentlich höher als bei den vorherigen Beispielen.

6.3.1. Pyrolyse von 1-n-Butylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mmol des nach 5.3.1. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.7g) wurden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert.

Vom im Äther aufgenommenen Olefingemisch wurden durch Destillation nur der Äther und die Pentene entfernt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 69.8% (= 5.7g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 182-183°C).

Kohlenwasserstoffe: 0.6g = 54.7% d.Th.

Aus dem NMR-Spektrum konnten durch Peakflächenberechnungen der olefinischen Protonen (2-substituiertes Butadien bei 4.0 τ und 5.1 τ , cis,trans-1.2-substituiertes Äthen bei 4.3 τ und 4.8 τ) die Bestandteile ermittelt werden:

1-Cyclobutyl-2-äthyl-äthen: cis 16.7%, trans 70.0%
2-n-Butylbutadien: 13.3%.

6.3.2. Pyrolyse von 1-n-Butylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mmol des nach 5.3.2. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.8g) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr thermisch zer-
setzt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 72.2% (= 5.9g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 182-183°C).

n-Butylcyclopenten-1 : 0.7g = 56.5% d.Th.

Kp₇₆₀: 150-155°C

Kp₇₆₀ Lit.¹⁵³⁾: 157.5-158°C.

153) P.Chavanne u.A.Becker, Bl.Soc.Chim.Belg. 36,601
(1928).

Analyse: C_9H_{16} MG: 124.23

ber.: C 87.02% H 12.98%

gef.: C 87.01% H 12.91%

NMR: olefinisches Proton einer endocyclischen
Doppelbindung bei 4.75 τ (t).

6.3.3. Pyrolyse von 1-n-Butylcyclohexyl-triphe-
nylphosphoniumbromid.

10 mmol des nach 5.3.3. hergestellten Phosphoni-
umsalzgemisches (8.9g) wurden unter Vorschalten
von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr thermisch zer-
setzt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 71,8% (= 5.8g Methyltriphe-
nylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

Kohlenwasserstoffe (Hauptprodukt n-Butylcyclo-
hexen-1): 0.9g = 65.2% d.Th.

Kp₇₆₀: 175-180°C Kp₇₆₀ Lit. (n-Butylcyclohexen-1)¹⁵¹⁾
180-182.9°C.

Analyse: $C_{10}H_{18}$ MG: 138.25

ber.:	C	86.88%	H	13.12%
gef.:	C	87.08%	H	13.20%

Eine Auswertung des NMR-Spektrums ergab, daß das Saytzeffprodukt (olefinisches Proton einer endocyclischen Doppelbindung bei 4.65 τ (s)) zu 85.7%, das Hofmannprodukt (olefinisches Proton einer exocyclischen Doppelbindung bei 5.05 τ (t)) zu 14.3% vorliegt.

6.4. Pyrolyse der 1-n-Pentylcycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

Jeweils 10 mMol der nach 5.4.1. bis 5.4.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemische wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr der Pyrolyse unterworfen.

Die Kohlenwasserstoffe wurden vom Wasser durch Ausäthern entfernt. Die mitentstandenen Hexene (Kp₇₆₀ < 65°C) konnten zusammen mit dem Äther von den Cycloalkenen getrennt werden.

6.4.1. Pyrolyse von 1-n-Pentylcyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol des nach 5.4.1. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (8.9g) wurden bei 250°C/0.2 Torr unter Vorschaltung von Calciumoxid pyrolysiert.

Vom im Äther aufgenommenen Olefingemisch wurden durch Destillation nur der Äther und die Hexene entfernt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 75.7% (= 6.1g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

Kohlenwasserstoffe: 0.8g = 64.5% d.Th.

Aus dem NMR-Spektrum konnten durch Peakflächenberechnungen der olefinischen Protonen (2-substituiertes Butadien bei 4.07 und 5.17, cis,trans-1.2-substituiertes Äthen bei 4.37 und 4.87) die Bestandteile ermittelt werden:

1-Cyclobutyl-2-n-propyl-äthen: cis 16.7%, trans 66.6%
2-n-Pentylbutadien: 16.7%.

6.4.2. Pyrolyse von 1-n-Pentylcyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol des nach 5.4.2. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (9.1g) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr thermisch zer-
setzt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 70.6% (= 5.8g Methyltriphenylphosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

n-Pentylcyclopenten-1 : 0.8g = 58.0% d.Th.

Kp₇₆₀: 170-175°C Kp₇₆₀Lit.¹⁵⁴⁾: 178-180°C.

Analyse: C₁₀H₁₈ MG: 138.25

ber.: C 86.88% H 13.12%

gef.: C 87.20% H 13.07%

NMR: olefinisches Proton der endocyclischen
Doppelbindung bei 4.75τ (t).

6.4.3. Pyrolyse von 1-n-Pentylcyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid.

10 mMol des nach 5.4.3. hergestellten Phosphoniumsalzgemisches (9.2g) wurden unter Vorschaltung von Calciumoxid bei 250°C/0.2 Torr thermisch zer-
setzt.

Ausbeuten:

Triphenylphosphin: 73.2% (= 5.9g Methyltriphenyl-
phosphoniumjodid vom Smp. 181-182°C).

154) J.J.Rinkes, Rec.trav.chim.57, 178 (1938).

Kohlenwasserstoffe: 0.8g = 52.7% d.Th.

(Hauptprodukt n-Pentylcyclohexen-1)

Kp₇₆₀: 195-200°C Kp₇₆₀^{lit. 151)}(n-Pentylcyclohexen-1):
203-205°C.

Analyse: C₁₁H₂₀ MG: 152.28

ber.: C 86.76% H 13.24%

gef.: C 86.96% H 12.90%

Die Auswertung des NMR-Spektrums ergab ein Saytzeffprodukt (olefinisches Proton einer endocyclischen Doppelbindung bei 4.65 τ (s)) zu 88.9% und ein Hofmannprodukt (olefinisches Proton einer exocyclischen Doppelbindung bei 5.05 τ (t)) zu 11.1%.

7. Doppelringschlußreaktion mit Methylen-triphenylphosphan.

7.1. Darstellung des Phosphoniumsalzgemisches.

20.2g Methyltriphenylphosphoniumjodid (50 mMol) wurden nach der Natriumamidmethode in das Methylen-triphenylphosphan übergeführt.

Zu der benzolischen, auf 40°C vorgewärmten Ylidlösung ließ man unter Stickstoffschutz und kräftigem Rühren eine Lösung von 4.9g Pentaerythrit-tetrabromid (12.5 mMol) in 50 ml abs. Benzol zutropfen.

Nach etwa 20 Minuten begann das Phosphoniumsalzgemisch langsam kristallin auszufallen.

Bei 80°C Ölbadtemperatur und unter kräftigem Rühren wurde die Reaktion 24 Stunden lang sich selbst überlassen.

Nach dem Abkühlen, Abfiltrieren und Trocknen erhielt man das Salzgemisch bräunlich-weiß, aber kristallin in Ausbeuten von 14.5g = 77.5% d.Th.

7.2. Trennung des Phosphoniumsalzgemisches.

Die erhaltenen 14.5g des Salzgemisches wurden durch Kochen mit Wasser vom Methyltriphenylphosphoniumbromid abgetrennt.

Das in Wasser unlösliche Spiro-bisphosphoniumbromid nahm man in Methylenchlorid auf, kochte kurz mit Tierkohle auf und fällte es mit Äther aus.

Nach der Trocknung hatte das Bisphosphoniumsalz einen unscharfen Schmelzpunkt von 272-276°C.
Ausbeute: 3.8g = 48.8% d.Th.

7.3. Verseifung des Spiro-bisphosphoniumbromids.

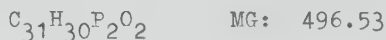
Die 3.8g des unreinen Spiro-bisphosphoniumsalzes wurden mit überschüssigem Natriumhydroxid unter Rückfluß eine halbe Stunde lang verseift.

Das entstandene Phosphinoxid ließ sich in Methylenchlorid aufnehmen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und Abzug des Lösungsmittels wurde die Substanz mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Nach dem Trocknen hatte das Phosphinoxid einen unscharfen Schmelzpunkt von 147-150°C, obwohl es farblos kristallin war.

Ausbeute: 2.0g = 82.5% d.Th.

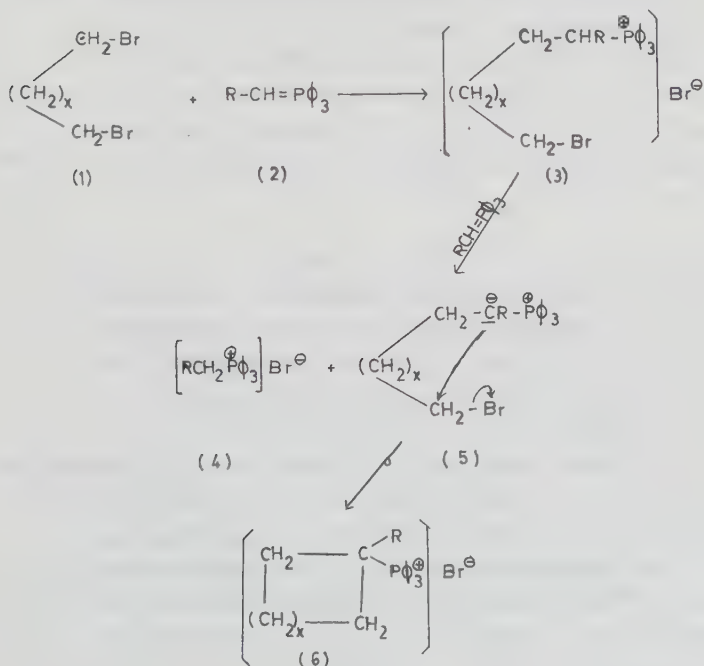
Eine kleine Probe wurde zur massenspektrographischen Vermessung gegeben.



Massenspektrum: M^+ bei 496 ME.

Zusammenfassung

ω, ω' -Dibromalkane der Formel (1) setzen sich in siedendem Benzol mit Alkyliden-triphenylphosphoranen (2) zu den Phosphoniumbromiden (3) um, die sofort mit einem zweiten Molekül (2) unter Umylidierung zu den Phosphoranen (5) und Alkyl-triphenylphosphoniumbromiden (4) weiterreagieren. Die Phosphorane (5) gehen durch intramolekulare C-Alkylierung in die cyclischen Phosphoniumbromide (6) über.



R = Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl und Phenyl

x = (0).1.2.3.

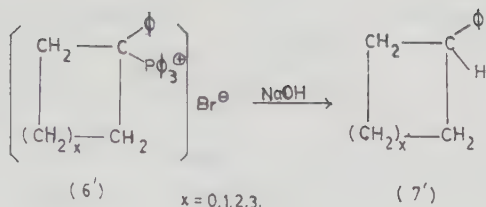
Auf diese Weise konnten α -substituierte Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromide (6) im Gemisch (molares Verhältnis von (6):(4) = 1:1) mit den Hydrobromiden der eingesetzten Phosphorane (2) erhalten werden.

Es ließ sich nachweisen, daß bei R = Äthyl (wozu auch Phenyl gehört) für x = 4 keine α -substituierten Cycloheptyl-, sondern diquartäre Phosphoniumbromide gebildet werden.

Das bedeutet, daß - im Gegensatz zu R = H und Methyl⁷⁾ - bei den eingesetzten Phosphoranen (2) mit dem Sechsringschluß die obere Grenze dieser Cyclisierungsreaktion erreicht ist. Die untere Grenze dieser Methode bleibt dagegen - mit R = Phenyl und x = 0 (Dreiringschluß) als einziger Ausnahme - bei allen eingesetzten Phosphoranen (2) auf den Vierringschluß (x = 1) beschränkt.

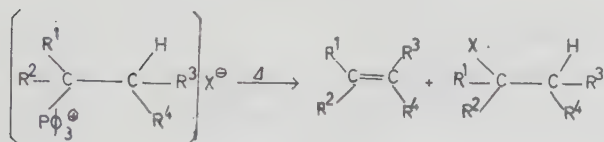
Außerdem war es möglich, im Falle von R = Phenyl und x = 0.1.2.3. die entstandenen 1-Phenyl-cycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide (6') vom mitausgefallenen Benzyl-triphenylphosphoniumbromid (4') abzutrennen und somit rein darzustellen.

Da die Phenyl-cycloalkylanionen resonanzstabilisierter und elektronegativer als das Phenylanion sind, konnten durch alkalische Verseifung der 1-Phenyl-cycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide (6') die jeweiligen Phenylcycloalkane (7') dargestellt werden.



Weiterhin wurden sämtliche α -substituierten Cycloalkylphosphoniumbromide (6) der Pyrolyse unterworfen. (Für R = Phenyl wurden die Reinsubstanzen (6'), für R = n-Alkyl die Phosphoniumbromidgemische (6)+(4) eingesetzt.)

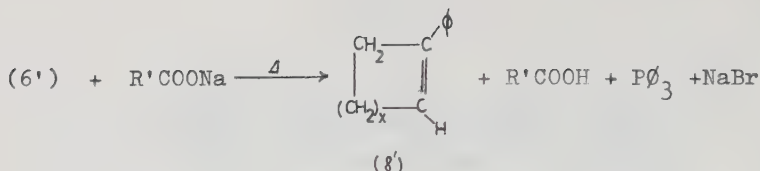
Da die thermische Zersetzung von Triphenylphosphoniumhalogeniden prinzipiell ein Gemisch aus Olefinen und Halogenkohlenwasserstoffen ergibt²⁶⁾,



mußten besondere Vorsichtsmaßnahmen angewendet werden, um das Entstehen von Bromkohlenwasserstoffen zu vermeiden.

Im Falle der 1-Phenyl-cycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide (6') konnte dies auf drei Arten verwirklicht werden.

1. Die Phosphoniumbromide (6') wurden zusammen mit überschüssigem Natriumbenzoat oder Natriumformiat pyrolysiert:

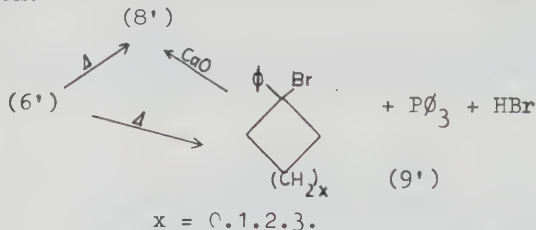


x = 1.2.3. für R' = Phenyl

x = 2 für R' = H

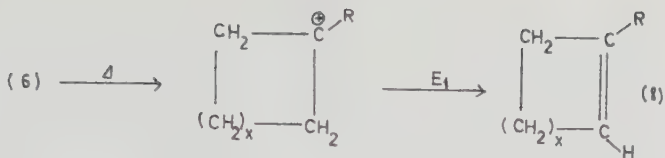
Es konnte nachgewiesen werden, daß das Benzoat- bzw. Formiat als deprotonisierendes Agens einen Hofmann-Abbau des Phosphoniumbromids (6') auslöst. Die theoretisch mögliche Esterbildung und -pyrolyse kann dabei ausgeschlossen werden.

2. Durch Vorschalten von Calciumoxid konnten die neben den Cycloolefinen (8') mitentstandenen Bromkohlenwasserstoffe (9') nachträglich (aber in einem Arbeitsgang) in die Cycloolefine (8') umgewandelt werden:

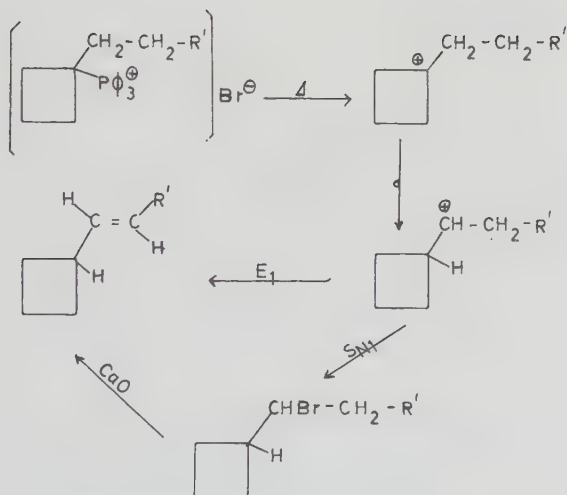
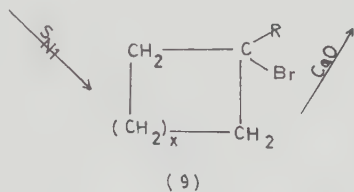


Für R = Äthyl und n-Alkyl wurden die jeweiligen Phosphoniumbromidgemische (6)+(4) nach der letzten Methode der Pyrolyse unterworfen.

Wie theoretisch begründet wurde, verläuft hier die Reaktion für die Cyclopentyl- und Cyclohexylderivate hauptsächlich über eine E1-Eliminierung unter Saytzefforientierung, während bei den Cyclobutylderivaten über eine Hydridverschiebung als Hauptprodukte die trans-1-Cyclobutyl-2-n-alkyl-äthane entstehen.



$x = 2, 3.$
 $\text{R} = n\text{-Alkyl}$



$\text{R}' - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 = \text{R} = n\text{-Alkyl}$

I e b e n s l a u f

Gerhard Walter Michael H o f m a n n

geboren am 28. April 1938 in Weiden/Opf.
als Sohn des Verwaltungsoberamtmanns
Walter Hofmann und seiner Ehefrau Marie,
geb. Degenkolb.

Von November 1944 bis März 1950 besuchte ich
die Volksschule und Oberrealschule Weiden, an-
schließend bis zum Abitur am 17. Juli 1958 die
Oberrealschule an der Wölckernstraße in Nürnberg.

Am 20. Oktober 1958 immatrikulierte ich mich
an der Universität Erlangen für das Studium
der Chemie.

Dort legte ich am 15. Dezember 1961 die Diplom-
Chemiker-Vorprüfung und im November 1965 die
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.J. Best-
mann führte ich von Dezember 1965 bis Juli 1967
die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990